JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **436.**

1 9 2 4

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Leipzig-Berlin 1924.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Inhalt des 436. Bandes.

Seite

Wislicenus †, Wilhelm, und Herbert Weitemeyer: I. Über Fluoren- und 2-Nitrofluoren-9-oxalsäureäthylester 1

Wislicenus †, Wilhelm, und Winfrid Hentrich: II. Studien in der Indenreihe 9

Wislicenus †, Wilhelm, und Erwin Thoma: III. Kondensation von Oxalsäureester mit Nitrotoluolen 42

Wislicenus †, Wilhelm, Georg Butterfaß und Gerhard Koken: IV. Über Kondensationen in der Reihe der Arylacetonitrile . . . 69

Wislicenus †, Wilhelm, und Fritz Melms: V. Ringschlußsynthesen mit Oxalester 101

Wislicenus †, Wilhelm, und Hermann Bubeck: VI. Über Esterkondensationen mit o-Amino-phenylessigester und Oxindol 113

Feist, Franz, Über 3-Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure 125

Biltz, Heinrich, und Edwin Kramer, Einwirkung von Diazoessigester auf Alloxan 154

Bergmann, Max, und Stephan Ludewig, Über glucosidische Acetale einfacher 1,2-Oxyketone und über ihre Polymerisation . . 173

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen 184

Schönberg, Alexander, Valenzchemische Untersuchungen. I. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit der Radikale am Kohlenstoff. (Nach Versuchen von R. Abelsdorff, H. Kirchrath, W. Malchow und Agnes Rosenbach) 205

Fischer, Hans, und Fritz Kögl, Einige Umsetzungen der Acetobrommaltose 219

Wieland, Heinrich, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. VII. 229

Braun, Julius v., und Robert Sidney Cahn, Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde. (III. Abhandlung) 262

Lipp, P., und F. Lausberg, Die Konstitution des sogenannten β-Bromcamphers 274

Freudenberg, K., Ludwig Orthner und Hans Fikentscher, Ein neuer Abbau des Catechins. (15. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen) 286

Braun, Julius v., und Hans Engel, Haftfestigkeit organischer Reste. (II. Mitteilung) 299

Hantzsch, A. Über die sog. Auxochrome und ihre Wirkungsweise . 321

Berichtigung 323

Sachregister 324

Autorenregister 327

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Bergmann, M. und St. Ludewig 173.
Biltz, H. und E. Kramer 154.
Braun, J. v. und R. S. Cahn 262.
Braun, J. v. und H. Engel 299.
Bubeck, H. siehe Wislicenus.
Butterfaß, G. siehe Wislicenus.
Cahn, R. S. siehe Braun.
Engel, H. siehe Braun.
Feist, F. 125.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, H. und F. Kögl 219.
Freudenberg, L. Orthner und H. Fikentscher 286.
Hantzsch, A. 321.
Hentrich, W. siehe Wislicenus.
Kögl, F. siehe Fischer.
Koken, G. siehe Wislicenus.
Kramer, E. siehe Biltz.
Lausberg, F. siehe Lipp.
Lipp, P. und F. Lausberg 274.
Ludewig, St. siehe Bergmann.
Melms, F. siehe W. Wislicenus 101.
Orthner, L. siehe Freudenberg.
Rupe, H. 184.
Schönberg, A. 205.
Thoma, E. siehe Wislicenus.
Weitemeyer, H. siehe Wislicenus.
Wieland, H. 229.
Wislicenus †, W. und H. Bubek 113.
Wislicenus †, W., G. Butterfaß und G. Koken 69.
Wislicenus †, W. und W. Hentrich 9.
Wislicenus †, W. und F. Melms 101.
Wislicenus †, W. und E. Thoma 42.
Wislicenus †, W. und H. Weitemeyer 1.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

436. Band.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

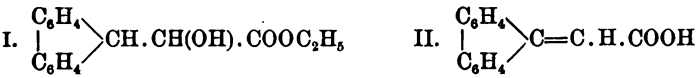
Aus dem wissenschaftlichen Nachlaß von Wilhelm Wislicenus; für die Veröffentlichung bearbeitet von Winfrid Hentrich, Leverkusen.*)

(Eingelaufen am 18. Oktober 1923.)

I. Über Fluoren- und 2-Nitrofluoren-9-oxalsäureäthylester;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Herbert Weitemeyer*.

Wie W. Wislicenus und Weitemeyer nach einer bereits veröffentlichten Notiz[1]) gefunden haben, entsteht aus dem durch Reduktion von Fluorenoxalester[2]) (Aluminiumamalgam) erhaltenen *Fluorenoxyessigester* (I)



bei der Verseifung durch gleichzeitige Wasserabspaltung die *Dibenzofulvencarbonsäure* (II), welche A. Sieglitz und H. Jassoy[3]) ebenfalls erhalten haben. Die als Zwischenprodukt entstehende freie Fluorenoxyessigsäure ließ sich bei der Aluminiumamalgamreduktion nicht fassen. Man kann aber diese Säure in guter Ausbeute gewinnen, wenn man den Fluorenoxalester nach Clemmensen[4]) reduziert. Im Gegensatz zur lebhaft gelb ge-

*) Der experimentelle Teil der Abhandlungen II, 2, II, 3, III, 3 und IV, 2 wurde nach dem Tode von Professor Wislicenus unter der Leitung von Professor Meisenheimer, Tübingen, zum Abschluß gebracht.

[1]) B. 54, 978 (1921).

[2]) B. 33, 771, 852 (1900); 35, 759 (1902); 46, 2785 (1913); 50, 261 (1917).

[3]) B. 54, 2134 (1921) Sieglitz und Jassoy haben dort u. a. auch den Methyl- und Äthylester der Dibenzofulven-ω-carbonsäure beschrieben.

[4]) B. 46, 1837 (1913); 47, 51, 681 (1914).

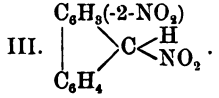
Digitized by Google

färbten Diphenylenacrylsäure ist die Fluorenoxyessigsäure oder Diphenylenmilchsäure, welche W. Wislicenus und K. Ruß[1]) schon auf anderem Wege erhalten hatten, farblos.

Versucht man den Fluorenoxalester bzw. die Fluorenoxalsäure[2]) nach dem Reissertschen Verfahren zum Abbau von Ketonsäuren[3]) mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren, wobei die *Diphenylenessigsäure* entstehen müßte, so tritt vollständige Abspaltung des Oxalsäurerestes ein und es entsteht ausschließlich Fluorenon[4]).

Das von W. Wislicenus und Densch[5]) aus der Natriumverbindung des Fluorenoxalesters und Jodmethyl erhaltene Methylierungsprodukt ist C-Methylfluorenoxalester, denn bei der Spaltung dieses Körpers entsteht glatt 9-Methylfluoren.

Der Fluorenoxalester läßt sich, im Gegensatz zum Indenoxalester, nitrieren. Dabei spaltet sich der Oxalsäurerest ab und es ergibt sich eine Substanz $C_{13}H_8O_4N_2$, welche sich leicht unter Abgabe von Stickoxyden in das schon bekannte 2-Nitrofluorenon[6]) verwandelt. Also sind bei der Nitrierung 2 Nitrogruppen eingetreten, die in 9-Stellung befindliche Nitrogruppe muß aber dort sehr locker gebunden sein. Die Konstitution des Dinitrokörpers als 2,9-*Dinitrofluoren* (III) ergab sich aus seiner Synthese durch Nitrierung des von W. Wislicenus und Waldmüller dargestellten 9-Nitrofluorens[7]).

III. 

Zahlreiche Versuche, 2-Nitrofluoren mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Kaliumäthylat zu kondensieren, und so zu einem mit dem obigen identischen Produkt zu gelangen, waren ohne Erfolg.

Übrigens wurde dieselbe Substanz auch aus dem später

---

[1]) B. **43**, 2731 (1910).

[2]) B. **35**, 760 (1902). [3]) B. **30**, 1043 (1897).

[4]) Vgl. dagegen das Verhalten des Indenoxalesters in der nächsten Abhandlung.

[5]) B. **35**, 762 (1902).

[6]) A. **203**, 103 (1880): siehe auch B. **31**, 1696 (1898); B. **34**, 1764 (1901); M. **16**, 824 (1895).

[7]) B. **41**, 3338 (1908).

Digitized by Google

zu beschreibenden 2-Nitrofluoren-9-oxalester durch Nitrierung unter Abspaltung des Oxalsäurerestes erhalten.

Das 9-Nitrofluoren gibt keine Eisenchloridreaktion, die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Phenol erst allmählich rot[1]). Diese Eigenschaften finden sich beim 2,9-Dinitrofluoren genau wieder. Dagegen lagert sich das 9-Nitrofluoren in alkoholischem Kaliumäthylat leicht in eine Aci-Form um, während das 2,9-Dinitrofluoren in Kaliumäthylat unlöslich ist, eine Aci-Form wurde also nicht gebildet.

Primäre aromatische Amine wirken auf die Ketogruppe des Fluorenoxalesters, wie bei den übrigen β-Ketonestern[2]) unter Bildung von Anilen der allgemeinen Formel $-C(=NR).COOC_2H_5$ ein. Hydrazinhydrat greift nicht an der Ketogruppe unter Hydrazon- bzw. Azinbildung an, sondern bildet das primäre Hydrazid der Fluorenoxalsäure, welches sich in der üblichen Weise leicht mit aromatischen Aldehyden und mit Ketonen umsetzt.

A. Sieglitz[3]) hat beim 2,7-Dibromfluoren festgestellt, daß in diesem Körper die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe gegenüber unsubstituiertem Fluoren bedeutend erhöht ist. Die nämliche Beobachtung wurde beim 2-Nitrofluoren gemacht. Der neu dargestellte 2-Nitrofluorenoxalester wurde zu verschiedenen Umsetzungen benutzt, die nachstehend beschrieben werden. Bemerkenswert ist die *Benzoylverbindung des 2-Nitrofluoren-9-oxalesters*, welcher aus den von W. Wislicenus und A. Densch[4]) früher angeführten Gründen ebenfalls die Formel eines O-Äthers, also

IV. $\begin{matrix} C_6H_3(\text{-}2\text{-}NO_2) \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C{=}C(-O-CO.C_6H_5).\ COOC_2H_5$

zuerteilt werden muß. Gegen Phenylhydrazin verhält sich diese Benzoylverbindung genau so wie die Benzoylverbindung des einfachen Fluorenoxalesters.[5])

Die Reduktion des 2-Nitro-9-fluorenoxalesters liefert ähn-

---

[1]) W. Wislicenus und Waldmüller, B. 41, 3338 (1908).
[2]) Siehe die nächstfolgenden Abhandlungen.
[3]) B. 53, 1234 (1920). [4]) B. 35, 764 (1902).
[5]) B. 35, 763 (1902).

Digitized by Google

liche Produkte, wie beim Fluorenoxalester; doch lassen sich die entstehenden Substanzen nicht so leicht isolieren; ihre Untersuchung soll gelegentlich fortgesetzt werden.

Versuche, das 2-Nitrofluoren mit Ameisensäureester zum *9-Formyl-2-nitrofluoren* zu kondensieren, waren gänzlich ohne Erfolg. Auch Ameisensäureamylester wirkte nicht.

Versuche.

Fluoren-9-oxyessigsäure[1]) (*β,β'-Diphenylen-α-oxypropionsäure*). (siehe Formel I)

Aus 100 g geraspeltem Zink wird das Amalgam durch Übergießen mit 200 ccm 5-proc. Quecksilberchloridlösung und einstündiges Stehenlassen dargestellt. Man gießt dann ab und verwendet das Amalgam ohne zu waschen oder zu trocknen. Es wird mit verdünnter Salzsäure (1:1) übergossen; dann setzt man 25 g Fluorenoxalester zu und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Nach Erkalten äthert man aus. Der Äther hinterließ die Fluorenoxyessigsäure als weißen Rückstand in einer Ausbeute von 80 Proc. der Theorie. Schmelzp. 194–195° (aus Nitrobenzol krystallisiert). Alle Eigenschaften stimmen mit den von W. Wislicenus und Ruß angegebenen überein.

0,2437 g Subst.: 0,6681 g CO_2, 0,1134 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$	Ber. C 74,98	H 5,04
	Gef. „ 74,79	„ 5,21.

Methylester. 1,2 g Fluorenoxyessigsäure wurden mit 10 g absolutem Methylalkohol und 1 g konz. Schwefelsäure durch 4stündiges Kochen verestert. Man verjagt den Alkohol, nimmt in Äther auf, wäscht mit Sodalösung, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther. Weiße feste Masse; aus Methylalkohol feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 96°. Der Ester ist leicht löslich in Äther, Aceton; mäßig löslich in Benzol, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig; schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Ausbeute an Rohprodukt: 90 Proc. der Theorie.

0,3003 g Subst.: 0,8291 g CO_2. 0,1522 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,57	H 5,55
	Gef. „ 75,32	„ 5,67

2,9-Dinitrofluoren (*III*).

35 g Fluorenoxalester werden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit einem Überschuß reiner Salpetersäure (D = 1,4) versetzt.

[1]) B. 43, 2731 (1910).

Digitized by Google

Alsbald tritt Reaktion unter Erwärmung und Ausstoßung brauner Dämpfe ein. Damit Oxydation vermieden wird, läßt man die Temperatur nicht über 70° steigen. Beim Abkühlen entsteht ein weißer Krystallbrei, der mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 90 Proc. d. Th. Aus Benzol bildet das 2,9-Dinitrofluoren weiße Nadeln vom Schmelzp. 136°, die sich am Licht gelb färben. Leichtlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser. Erhitzt man die Substanz über den Schmelzpunkt, so spalten sich Stickoxyde ab und es entsteht 2-Nitrofluorenon.

0,3019 g Subst.: 0,6728 g CO_2, 0,0850 g H_2O. — 0,3188 g Subst. 31,8 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{13}H_8O_4N_2$	Ber. C 60,9	H 3,1	N 10,9
	Gef. „ 60,7	„ 3,2	„ 11,1.

2,9-Dinitrofluoren aus 9-Nitrofluoren.

5 g 9-Nitrofluoren in Eisessig bei 60° gelöst. Man versetzt mit einem Überschuß von Salpetersäure (D = 1,4). Die Reaktion tritt bei 70° ein. Nach Erkalten scheidet sich das 2,9-Dinitrofluoren in Gestalt weißer Krystalle aus, die in allem mit den oben beschriebenen übereinstimmen.

Anil des Fluoren-9-Oxalsäureäthylesters. Molekulare Mengen von Fluorenoxalester und Anilin werden direkt miteinander erwärmt. Bei 110° setzt die Reaktion ein. Es entsteht unter Wasserabspaltung eine orangerote dickflüssige Masse, welche beim Abkühlen rasch erstarrt und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Orangegelbe Kryställchen vom Schmelzp. 137°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig; schwer löslich in Ligroin. Ausbeute fast quantitativ.

0,2136 g Subst.: 0,6316 g CO_2, 0,1113 g H_2O. — 0,1670 g Subst.: 6,6 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{23}H_{19}O_3N$	Ber. C 80,91	H 5,61	N 4,11
	Gef. „ 80,67	„ 5,83	„ 4,38.

p-Toluidinderivat. Entsteht wie das Anil. Orangegelbe Krystalle aus Alkohol. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Anil.

0,2154 g Subst.: 8,0 ccm N (22°, 733 mm[1]).

$C_{24}H_{21}O_3N$	Ber. N 3,94	Gef. N 4,15.

[1]) Die vollständigen Analysen dieses und der folgenden Körper finden sich in der Dissertation von H. Weitemeyer, Tübingen 1922.

Digitized by Google

β-Naphthylaminderivat. Darstellung wie Anil. Gelbe Krystalle aus Alkohol; Schmelzp. 156° Löslichkeit wie Anil.

0,2347 g Subst.: 7,8 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{27}H_{21}O_2N$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,69.

Fluoren-9-oxalsäurehydrazid.

8 g Fluorenoxalester werden mit 2,3 g (= $2^1/_2$ Mol) Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht ein gelblich gefärbter krystalliner Niederschlag, der nach Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet das Hydrazid kleine, ganz schwach gelbstichige Krystalle. Schmelzpunkt über 350°. Die Substanz ist schwerlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; sie wird aus heißem Eisessig umkrystallisiert. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung.

2,280 mg Subst.: 0,233 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,47.

Benzylidenverbindung: Dargestellt in alkoholischer Lösung aus 1 g Hydrazid und 4,5 g Benzaldehyd durch einstündiges Kochen in Gegenwart von etwas Eisessig. Die Benzylidenverbindung ist ebenfalls in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus Eisessig weiße verfilzte Nädelchen; Zersetzungspunkt über 350°.

3,724 mg Subst.: 0,282 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 8,2 Gef. 8,4.

Acetonverbindung des Hydrazids $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6N_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Erhalten aus 1 g Fluoren-9-oxalsäurehydrazid durch Kochen mit überschüssigem Aceton und wenig Eisessig. Aus Eisessig kleine weiße Kryställchen von Schmelzp. 216°.

3,994 mg Subst.: 0,347 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,6 Gef. N 9,71

2-Nitrofluoren-9-oxalsäureäthylester.

2 g Kalium werden in 7,5 g absolutem Alkohol gelöst und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches mit der benzolischen Lösung von 7,2 g Oxalsäurediäthylester (1:1) versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde setzt man die Lösung von 10,5 g 2-Nitrofluoren in Benzol zu, welches auf 60° vorgewärmt ist. Sofort fällt die dunkelrote Kaliumverbindung des 2-Nitrofluoren-9-oxalesters aus. Die über-

Digitized by Google

stehende Flüssigkeit ist dunkelrot gefärbt. Nach 12 Stunden versetzt man mit Wasser bis zur völligen Lösung der Kaliumverbindung. Man trennt die wäßrige Schicht von der Benzolschicht und schüttelt diese nochmals mit Wasser aus. Die wäßrige Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei das Kondensationsprodukt als gelbes Öl ausfällt. Man äthert aus; der neue Ester hinterbleibt nach Verjagen des Äthers als gelbe feste Masse. Ausbeute an Rohprodukt 85 Proc. d. Th.

Der 2-Nitrofluoren-9-Oxalester bildet aus Eisessig gelbe Krystalle, Schmelzp. 143°. Leichtlöslich in Äther, Benzol; mäßig in Alkohol, Eisessig; schwerlöslich in Ligron.

0,1615 g Subst.: 0,3897 g CO_2, 0,0645 g H_2O. — 0,1909 g Subst.: 8,1 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{17}H_{14}O_5N$	Ber. C	65,58	H	4,21	N	4,50
	Gef. „	65,83	„	4,46	„	4,72

Die alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die allmählich verschwindet. Kupferverbindung: amorphe gelbe Fällung; Nickelverbindung: orangegelbe Fällung.

2-Nitrofluoren-9-oxalsäure.

Man darf den Nitrofluorenoxalester nicht bei Temperaturen über 80° mit Natronlauge verseifen, da sonst vollständige Abspaltung des Oxalsäurerestes unter Rückbildung des 2-Nitrofluorens eintritt. Man verfährt am besten so:

4,5 g Ester werden in 20 ccm 5-proc. Natronlauge gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald sich eine Trübung des Reaktionsgemisches infolge Ausscheidens von 2-Nitrofluoren bemerkbar macht, verdünnt man sofort mit kaltem Wasser. Man saugt vom ausgeschiedenen 2-Nitrofluoren ab. Das dunkelrote Filtrat säuert man mit Mineralsäure an, dann äthert man die ausgefällte Säure aus. Der Ätherauszug hinterläßt eine gelbe krystalline Masse. Die Säure bildet aus Eisessig feine gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 183°. Mit Eisenchlorid entsteht eine schmutziggrüne Färbung. Die 2-Nitrofluoren-9-oxalsäure scheint ein Molekül Krystallwasser zu enthalten.

3,671 mg Subst., 8,055 mg CO_2, 1,27 mg H_2O; 4,920 mg Subst.: 0,204 ccm N (16°, 720 mm).

Digitized by Google

$C_{15}H_9O_5N + H_2O$	Ber.	C	59,8	H	3,6	N	4,6
	Gef.	„	59,86	„	3,87	„	4,64

Methylester. Dargestellt aus 2,5 g der obigen Säure mit 4-proc. methylalkoholischer Salzsäure durch 2 bis 3stündiges Kochen. Beim Einengen der Lösung wurden gelbe Kryställchen erhalten, welche aus Eisessig umkrystallisiert bei etwa 120° schmolzen, jedoch nicht immer genau den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Eisenchloridreaktion wie beim Äthylester.

0,2179 g Subst.: 0,5153 g CO_2, 0,0768 g H_2O. — 0,2438 g Subst.: 10,5 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{16}H_{11}O_5N$	Ber.	C	64,7	H	3,7	N	4,7
	Gef.	„	64,5	„	3,9	„	4,9

Ester-phenylhydrazon. Aus dem Äthylester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. Aus Eisessig feine gelbbraune Krystalle, Schmelzp. 192°.

0,2777 g Subst.: 26,0 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{23}H_{19}O_4N_3$	Ber.	N	10,47
	Gef.	„	10,63

O-Benzoylverbindung des 2-Nitrofluoren-9-oxalsäureäthylesters (IV).

Aus 3,1 g Nitrofluorenoxalester und der Lösung von 0,4 g Kalium in absol. Alkohol wird die Kaliumverbindung des Esters hergestellt und mit einem kleinen Überschuß von Benzoylchlorid versetzt (2,0 g). Die Benzoylverbindung fällt sofort als hellgelber Niederschlag aus. Aus viel heißem Alkohol krystallisiert: gelbe, winzige Kryställchen vom Schmelzp. 137—138°. Die Benzoylverbindung löst sich leicht in alkoholischem Kali unter Bildung der Kaliumverbindung des Nitrofluorenoxalesters. Durch Ansäuern kann man dann den Ester zurückgewinnen.

0,1998 g Subst.: 0,5067 g CO_2, 0,0766 g H_2O. — 0,2310 g Subst.: 7,1 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{24}H_{17}O_6N$	Ber.	C	69,38	H	4,13	N	3,37
	Gef.	„	69,19	„	4,29	„	3,5.

Anil des 2-Nitrofluoren-9-oxalsäureäthylesters.

Darstellung wie beim Anil des Fluorenoxalesters. Aus Alkohol oder Eisessig tiefrote Krystalle vom Schmelzp. 162°. Löslichkeitsverhältnisse genau wie beim Anil des einfachen Fluorenoxalesters.

0,2173 g Subst.: 14,3 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{23}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,51.

Digitized by Google

p-Toluidinderivat. Aus Eisessig oder Alkohol: hellrote Kryställchen vom Schmelzp. 164°.

0,2311 g Subst.: 14,6 ccm N (15°, 736 mm).
$C_{24}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 7,0 Gef. N 7,25.

β-Naphthylaminderivat. Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig); Schmelzp. 187°.

0,2374 g Subst.: 14,0 ccm N (18°, 735 mm).
$C_{27}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 6,42 Gef. N 6,69.

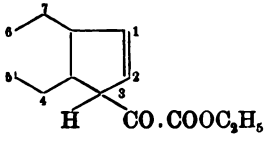
II. Studien in der Indenreihe.

1. Abkömmlinge des Indenoxalesters und der Inden-1-carbonsäure;

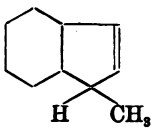
von *Wilhelm Wislicenus* † und *Winfrid Hentrich.*

Das von W. Wislicenus[1]) und J. Thiele[2]) fast gleichzeitig entdeckte Kondensationsprodukt aus Inden und Oxalester, der *Indenoxalester* oder *Inden-3-ketocarbonsäureester*:

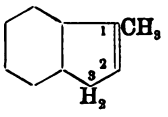
I.



II.



III.



ist von letzterem Forscher und seinen Schülern eingehend bearbeitet worden.[3])

Thiele zieht die Enolformel $C_9H_6:C(OH).COOC_2H_5$ der obigen Ketonformel vor. Er begründet dies vor allem durch die lebhaft orangerote Färbung des Esters. Ferner spricht für die Enolformel die leichte Löslichkeit der Substanz in Soda, die Eisenchloridreaktion und die saure Reaktion des Esters, und die von uns gefundene Bildung gefärbter Schwermetallsalze. Der Versuch mit Hilfe des K. H. Meyerschen Bromtitrationverfahrens[4]) den Enolgehalt des Indenoxalesters zu ermitteln, lieferte uns keine übereinstimmenden Ergebnisse. Dies mag daran liegen, daß 1. die 1,2-Doppelbindung des Indenfünfrings, selbst wenn man bei tiefer Tem-

[1]) B. **33**, 771 (1900). [2]) B. **33**, 851, 3400 (1900).
[3]) A. **347**, 275 ff. (1906). [4]) A. **380**, 212 (1911); B. **44**, 2718 (1911).

Digitized by Google

peratur arbeitet, noch langsam Brom mit addiert, und daß 2. der Farbenumschlag bei der Zurücktitrierung des Jods mit Natriumthiosulfat infolge der starken Eigenfarbe sowohl des Indenoxalesters, als auch der Lösung des bromierten Esters[1]) recht unscharf ist. Wenn wir durch Zusatz von Stärkelösung das Verschwinden des Jods deutlicher zu machen suchten, hatten wir ebenfalls keinen besseren Erfolg.

Durch Behandeln der Kaliumverbindung des Indenoxalesters mit Jodmethyl und nachfolgende Abspaltung des Oxalsäurerestes[2]) erhielten wir das Methylinden. Diese Umsetzung verläuft viel weniger glatt als die entsprechende in der Fluorenreihe. Der zuerst zu erwartende methylierte Indenoxalester konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, ebensowenig die Säure. Auch das Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre[3]) führte nicht zum Ziel.

Wir unterwarfen daher gleich das rohe Methylierungsgemisch der Einwirkung von 10-proc. Schwefelsäure, wodurch die Spaltung vervollständigt wurde. In erträglicher Ausbeute entstand Methylinden, daneben dunkle, harzige Produkte, infolge von Polymerisation, welche ja in der Indenreihe sehr leicht eintritt.[4])

Thiele und Bühner stellten im Jahre 1906 auf Grund ausführlicher Experimentaluntersuchungen[5]) die Theorie auf, daß die Fünfringdoppelbindung des Indens keinen festen Ort besitze, sondern sich in ständiger Schwingung befinde. Daher seien die 3- und 1-Substitutionsprodukte des Indens nicht isomer, sondern identisch. Thiele und Merck[6]) fanden nun Tatsachen, welche mit dieser Oszillationstheorie nicht recht übereinstimmten. Den einwandfreien Nachweis der Ungültigkeit der Thiele-Bühnerschen Hypothese erbrachte dann Ch. Courtot.[7]) Er zeigte, daß immer, wenn man Inden in Gegenwart von Alkali alkyliert, sich als Endprodukte der Reaktion nicht die 3-, sondern die 1-Substitutionsprodukte des Indens ergeben. Die 3-Isomeren lassen sich jedoch gewinnen, wenn

---

[1]) Vgl. das Verhalten des Esters gegen Brom in einem der nachfolgenden Abschnitte.

[2]) Vgl. die entsprechenden Reaktionen beim Fluorenoxalester: B. **35**, 762 (1902): **46**, 2785 (1913).

[3]) Verhalten des Indens und Methylindens zu Sauerstoff: B. **36**, 642 (1903); A. **247**, 160 (1888).

[4]) Eine Zusammenstellung der Polymerisationserscheinungen beim Inden siehe in der Dissertation von E. Färber, Leipzig 1916.

[5]) A. **347**, 249 (1906).

[6]) Dissertation Straßburg 1912; A. **415**, 260 (1918).

[7]) A. chim. (9) IV, 58, 157 (1915); V, 52, 194 (1915).

Digitized by Google

man unter Fernhaltung von Alkali arbeitet; durch Alkali werden sie in jene umgelagert.

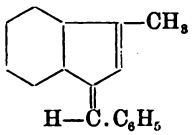
Für das durch alkalische Methylierung des Indens erhaltene Methylinden[1]) befürwortet G. M. Wüest[2]) auf Grund der Ergebnisse seiner Forschungen über die Isomerie der 3- und 1-Indene ebenfalls die Formulierung als 1-Methylinden, entstanden durch Umlagerung des primär gebildeten 3-Methylindens.

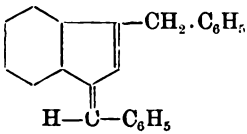
Unser durch Esterspaltung erhaltenes Methylinden war nun nach seiner Entstehungsart zunächst als *3-Methylinden* (II) zu formulieren. Da aber bei seiner Darstellung in der ersten Reaktionsphase (Methylierung des Indenoxalesters) in Gegenwart von Alkali gearbeitet werden muß, sind alle Vorbedingungen zur Verschiebung der Fünfringdoppelbindung des Indens gegeben.

In der Tat ist das Pikrat unseres Kohlenwasserstoffs in allem durchaus identisch mit dem von Miller und Rhode[3]) beschriebenen, das diese beiden Forscher aus synthetischem[4]) 1-Methylinden darstellten. Für dieses Methylinden aber ist die Stellung der Methylgruppe unbedingt sicher.

Übrigens ist das 1-Methylindenpikrat gar nicht so sehr zersetzlich, wie die früheren Autoren angeben[5]), wenn man nur von ganz reinem, frisch über Natrium destillierten 1-Methylinden ausgeht.

Durch alkalische Kondensation unseres 1-Methylindens mit Benzaldehyd gelangten wir zum *1-Methyl-3-benzylideninden* (IV),

IV. 

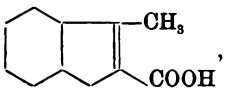
V. 

welches Thiele und Bühner bereits aus direkt methyliertem Inden und Benzaldehyd dargestellt haben.[6]) Mit Oxalester ließ sich unser Methylinden unter denselben Bedingungen wie das

[1]) A. **347**, 267 (1906). [2]) A. **415**, 301 (1918).

[3]) B. **23**, 1882 (1890).

[4]) Aus 1-Methylinden-2-carbonsäure,



vergleiche Roser, A. **247**, 159 (1888).

[5]) B. **23**, 1882 (1890); A. **347**, 267 (1906).

[6]) A. **347**, 265 (1906).

Digitized by Google

Inden selbst kondensieren. Den so gebildeten *1-Methylinden-3-ketocarbonester* haben schon Thiele und Rüdiger aus „Rosers" Methylinden (= 1-Methylinden, vgl. die Fußnote 4 auf S. 11) gewonnen. Unser Produkt stimmte genau mit dem Thieleschen überein. Der 1-Methylinden-3-oxalester ist gegen warmes verdünntes Alkali sehr empfindlich; er verharzt damit vollständig, was nach den Erfahrungen bei der Methylierung des Indenoxalesters nicht überraschend war.

Auf ganz analoge Art, wie das 1-Methylinden wurde das 1-Äthylinden aus Indenoxalester erhalten. Der äthylierte Indenoxalester konnte ebenfalls nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Der Kohlenwasserstoff Äthylinden siedet bei 215 bis 216° (unkorr.) bei gew. Druck unter geringer Zersetzung. J. v. Braun hat ebenfalls das 1-Äthylinden auf anderem Wege dargestellt; er findet aber den Siedepunkt 10° höher als wir, auch die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure beschreibt er etwas anders.[1]) Was die Ursache dieser Verschiedenheit ist, wurde bis jetzt nicht festgestellt.

Durch Umsetzung des Natriumindenoxalesters mit Benzylchlorid stellten wir das 1-Benzylinden dar, welches so sehr rein erhalten wurde. Schmelz- und Siedepunkt stimmen genau mit dem von Courtot[2]) erhaltenen 1-Benzylinden überein. Mit Oxalester kondensierte sich unser Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Natriumäthylat zum *Inden-1-benzyl-3-oxalester,* welcher lebhaft orange gefärbt ist und im Gegensatz zum Inden- und Methylindenoxalester unzersetzt aufbewahrt werden kann. Mit Benzaldehyd lieferte unser 1-Benzylinden bei alkalischer Kondensation sofort das *1-Benzyl-3-benzylideninden* (V)[3]); auf dieselbe Art stellten wir Kondensationsprodukte des 1-Benzylindens mit *p*-Tolylaldehyd und einigen anderen aromatischen Aldehyden her. Dabei ergab sich, daß nitrierte Benzaldehyde mit Benzylinden bei alkalischer Kondensation nur schwierig krystallisierende Reaktionsprodukte liefern.[4])

Ziemlich glatt verlief die Einwirkung von Allylbromid auf Kaliumindenoxalester. Der rohe Allylindenoxalester wurde

[1]) B. 50, 1661 (1917).
[2]) A. chim. (9) V, 75, 76 (1915); C. II, 407 (1915).
[3]) A. 347, 260 (1906).
[4]) Vgl. A. Sieglitz, Nitrobenzaldehyde und Fluoren, B. 52, 1514 (1919).

Digitized by Google

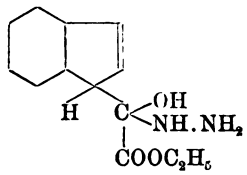
sofort durch alkoholisches Natron verseift und in *1-Allylinden*[1]), ein schwach gelbliches Öl von großer Sauerstoffempfindlichkeit, übergeführt.

Die Umsetzung zwischen Äthylenbromid und Kaliumindenoxalester und die nachfolgende alkalische Abspaltung von Oxalsäure lieferte in sehr schlechter Ausbeute ein nicht einheitliches, zähes Öl, dessen Analysenzahlen angenähert auf die Formel des *Diindenyl-1,2-äthans* stimmten. Da uns dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner zwei reaktionsfähigen Methylengruppen interessierte, versuchten wir ihn nach der Nefschen Alkylierungsmethode aus Inden, Äthylenbromid und Kali darzustellen, ferner durch Umsetzung von Indennatrium[2]) mit Äthylenbromid. Trotzdem in beiden Fällen die Reaktionsbedingungen mehrfach geändert wurden, scheiterten diese Versuche. Wenig Erfolg hatten wir auch bei der Reaktion zwischen Jod und Kaliumindenoxalester.

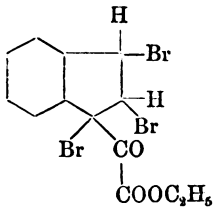
Zusammenfassend kann man sagen, daß die Methode der Darstellung von 1-Indenhomologen auf dem Weg über die Alkaliverbindungen des Indenoxalesters keine besonders guten Ausbeuten ergibt, daß sie aber zur Darstellung von Methyl-, Äthyl-[3]), Benzyl- und Allylinden brauchbar ist.

Mit primären aromatischen Aminen reagiert der Indenoxalester genau wie der Fluorenoxalester unter Bildung von Anilen. Dagegen tritt mit sekundären Aminen, z. B. Äthylanilin, keine Reaktion ein. Phenylhydrazin und Hydroxylamin greifen den Ester an der Ketogruppe unter normaler Phenylhydrazon- bzw. Oximbildung an. Hydrazinhydrat bildet mit dem Indenoxalester zunächst ein Anlagerungsprodukt, dem wir die Konstitution (VI)

VI.



VII.



[1]) Vgl. W. Wislicenus u. Mocker, Allylfluoren, B. 46, 2783 (1913).

[2]) B. 42, 569 (1909).

[3]) Auch zur Darstellung von 1-n-Propylinden, das wir, da uns nur wenig n-Propylbromid zur Verfügung stand, nicht in ausreichender Menge erhielten. Wir kondensierten das rohe n-Propylinden mit Benzaldehyd: gelbe Krystalle des 1-n-Propyl-3-benzylidenindens. Umzukrystallisieren aus Benzol-Benzin oder Chloroform-Benzin, Schmelzp. 132°. Intensive Blauviolettfärbung mit konz. Schwefelsäure.

Digitized by Google

zuerteilen. Die Verbindung ist recht beständig, kann z. B. unverändert aus Eisessig umkrystallisiert werden. Erhitzt man sie über den Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich unter Abspaltung von Wasser und Hydrazinhydrat. — Wenn man 2 Mole Hydrazinhydrat auf 1 Mol Indenoxalester längere Zeit bei etwa 90° einwirken läßt, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol, den Analysen nach, das Hydrazid der obigen Verbindung.

Versucht man den Indenoxalester derart zu bromieren, daß auf 1 Mol Ester 2 Atome Brom kommen, so färbt sich beim Fortschreiten der Bromierung die Lösung immer dunkler. Man erhält beim Aufarbeiten ein äußerst schwer trennbares Gemisch *verschiedener* Bromierungsprodukte; offenbar hat sich die ungesättigte Doppelbindung des Fünfrings bei der Reaktion ebenfalls beteiligt.[1]) Zu einem einheitlich bromierten Indenoxalester gelangt man dagegen, wenn man 4 Atome Brom auf 1 Mol Ester einwirken läßt. Es entsteht dann der schön krystallisierende, farblose *1,2,3-Tribromindan-3-ketocarbonester* (VII).

W. Wislicenus und Densch haben bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Fluorenoxalester[2]) festgestellt, daß sich unter Abspaltung von Oxalsäure das *Fluorenonphenylhydrazon* bildet.

Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Indenabkömmlinge findet sich außer einigen Patenten der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) nur noch die kurze Notiz von Thiele, daß der Indenoxalester mit Diazobenzolsulfosäure mit tiefroter Farbe kuppelt.[4]) Wir vermuteten zunächst, daß diese Reaktion ebenso wie beim Fluorenoxalester verlaufe, also zum Phenylhydrazon des bis jetzt im reinen Zustand nicht bekannten Indons[5]) führe. Unsere Versuche führten wir mit den Kupp-

---

[1]) Vgl. dazu die Ausführungen von Courtot, A. chim. (9) **IV**, 80 (1915).

[2]) B. **35**, 761 (1902).

[3]) Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen des α,γ-Diketohydrindens, Pat. 241630, 241723, 248010. Vgl. ferner C. I, 1294 (1922).

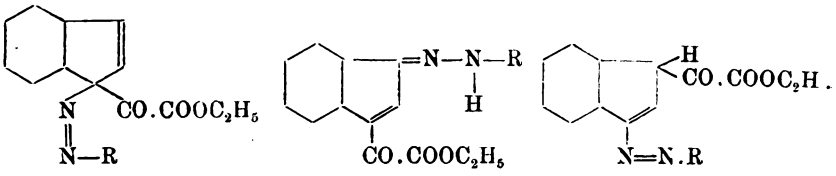
[4]) B. **33**, 852 (1900).

[5]) B. **45**, 567 (1912); **46**, 215, 1249 (1913); A. **370**, 98 (1909); Gazz. chim. it. **45**, II, 144 (1915); B. **52**, 1025 (1917).

Digitized by Google

lungsprodukten aus Indenoxalester und diazotiertem Anilin, m- und p-Nitroanilin aus. Alle drei Substanzen sind lebhaft rote Körper. Die Analysen ergaben, daß sich der Rest $-CO-COOC_2H_5$ noch im Molekül befand, wir zogen daher drei Formeln in Betracht:

VIIIa. VIIIb. VIIIc.



Die Kondensationsprodukte gaben mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid bzw. Kaliumbichromat nicht die charakteristische Hydrazonreaktion von Bülow. Außerdem ist im Indenoxalester die Fünfringdoppelbindung gar nicht so leicht verschiebbar, besonders nicht unter den bei obigen Kupplungen angewendeten gelinden Bedingungen. Somit dürfte die Hydrazonformel VIIIb ausscheiden. Die Tatsache, daß sich die Azoindenoxalester sehr leicht in verdünntem Alkali lösen, würde für die Formel VIIIc (als Enol) sprechen. Dann müßten sich aber die Azo-ester durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert zurückgewinnen lassen, was nicht zutrifft. Außerdem spricht gegen VIIIc die Beobachtung Thieles[1]), daß der Inden-1-methyl-3-oxalester, in welchem also die 1-Stellung besetzt ist, genau wie der Indenoxalester mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt. Es bleibt also noch Formel VIIIa übrig, die zurzeit als die wahrscheinlichste gelten darf.[2]) Die leichte Löslichkeit der Kupplungsprodukte in Alkalien erklärt sich durch die überaus leicht eintretende Verseifung der Carbäthoxylgruppe. Nach Thiele[3]) wird ja auch der Indenoxalester selbst bereits durch 2-proc. Lauge in der Kälte verseift. Im Anschluß an diese Versuche ließen wir Diazobenzol auf Inden selbst einwirken unter ähnlichen Bedingungen, wie sie Thiele für das Cyclopentadien[4]) angegeben hat. Es trat Kupp-

[1]) A. 347, 287 (1906).

[2]) Daß der Azo-rest in der 2-Stellung des Indens sitzt, ist kaum annehmbar, doch soll diese Frage gelegentlich experimentell geprüft werden.

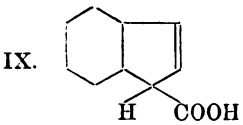
[3]) B. 33, 3395 (1900). [4]) B. 33, 673 (1900).

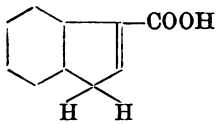
Digitized by Google

lung ein, wobei ein dunkles Öl entstand, das bei einem Reinigungsversuch verpuffte, an der Luft aber verharzte.[1])

o- und p-Nitrophenyl-azo-indenoxalester lösen sich in alkoholischem Kali mit violetter bzw. blauer Farbe. Der Umschlag ist so empfindlich, daß die p-Nitroverbindung für titrimetrische Zwecke verwendet werden kann. Da die m-Nitroazoverbindung diesen Farbumschlag nicht zeigt, ist die Annahme gerechtfertigt, daß bei den beiden anderen Isomeren eine Umlagerung zu einer chinoiden aci-Nitroverbindung eingetreten ist.

Die *Inden-3-carbonsäure* (IX)





ist erstmalig im Jahre 1911 von Weißgerber[2]) und Courtot[3]) auf verschiedenen Wegen erhalten worden. Wir versuchten, sie bzw. ihren Äthylester durch „Kohlenoxydspaltung“[4]) des Indenoxalesters zu gewinnen. Jedoch gelang dies ebensowenig wie beim Fluorenoxalester.[5]) Wenn man aber die Indenoxalsäure[6]) der alkalischen Oxydation durch 15-proc. Wasserstoffsuperoxyd unterwirft, so entsteht zum Teil wenigstens Indencarbonsäure, welche sich als identisch mit der Weißgerberschen erwies.

Für die nachfolgenden Untersuchungen haben wir eine Indencarbonsäure verwandt, welche von der Teerverwertungsgesellschaft Duisburg-Meiderich nach dem Weißgerberschen Verfahren eigens angefertigt und uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde. Da diese Säure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Indennatrium, also in Gegenwart von Alkali dargestellt ist, gelten für sie ähnliche Überlegungen, wie für die Indenhomologen: auch die Indencarbonsäure ist nicht als Inden-3-carbonsäure, sondern infolge der Verschiebung der Doppelbindung als *Inden-1-carbonsäure* (X) zu betrachten.[7])

---

[1]) Über die Kupplung von Kohlenwasserstoffen mit Diazoverbindungen vgl. B. **47**, 1746, 1754 (1914).

[2]) B. **44**, 1440 (1911).

[3]) A. chim. (9) **IV**, 82, 83 (1915).

[4]) B. 28, 811 (1895).

[5]) B. 35, 766 (1902).

[6]) B. 33, 3395 (1900).

[7]) Vgl. die Vermutung von Weißgerber, B. **44**, 2216 (1911).

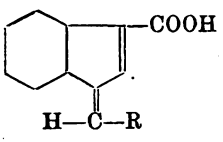
Digitized by Google

Dagegen müßte die von Grignard aus Inden-3-magnesiumbromid und Kohlendioxyd, also in neutraler Lösung erhaltene Säure, das 3-Isomere vorstellen.[1]) Wir fanden den Schmelzpunkt der sorgfältig umkrystallisierten Weißgerberschen Säure ebenso wie den der von uns aus Indenoxalsäure dargestellten Indencarbonsäure zu 159—160°. Denselben Schmelzpunkt gibt Grignard auch für die isomere Inden-3-carbonsäure an.

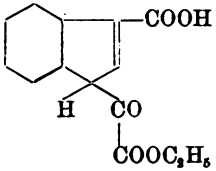
Der von Weißgerber[2]) und Courtot[3]) beschriebene Äthylester der Inden-1-carbonsäure reagiert leicht mit Hydrazinhydrat unter Bildung des *primären Hydrazids.* Dieses verbindet sich mit aromatischen Aldehyden in glatter Reaktion und quantitativ zu hydrazonartigen Kondensationsprodukten, welche alle ausgezeichnet krystallisieren. Weniger gut setzt sich das Hydrazid mit Ketonen und Ketonestern um. Das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd ließ sich mit einem weiteren Mol Benzaldehyd in Gegenwart von methylalkoholischem Kali an der Methylengruppe nicht weiter kondensieren.

Sehr glatt reagiert die Indencarbonsäure mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Alkali. Es entstehen Benzofulvenabkömmlinge von der allgemeinen Formel XI:

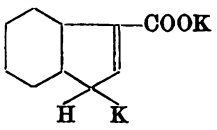
XI.



XII.



XIII.



Diese sind lebhaft gelb bis rot gefärbt. Auch mit Oxalester kondensiert sich die Inden-1-carbonsäure, wenn man 2 Mole Kaliumäthylat als Kondensationsmittel verwendet. Der Inden-1-carbonsäure-3-ketocarbonsäureester (XII) ist hellorange und gibt eine dunkelrote Eisenchloridreaktion. Durch vorsichtige Verseifung entsteht aus ihm die entsprechende freie Säure. Den Diäthylester dieser Säure erhält man leicht aus Indencarbonsäureäthylester, Oxalester und Kaliumäthylat. Die sehr luftempfindliche *Kaliumverbindung der Inden-1-carbonsäure* (XIII)

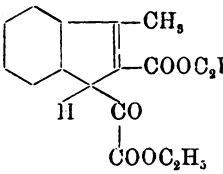
[1]) Vgl. A. chim. (9) IV, 82, Fußnote (1915).
[2]) B. 44, 1442 (1911). [3]) C. I, 1016 (1912).

Digitized by Google

setzten wir mit Äthylbromid um in der Hoffnung, so die *3-Äthylinden-1-carbonsäure* zu gewinnen. In der Hauptsache erhielten wir jedoch 1-Äthylinden dadurch, daß sich Kohlensäure abspaltete und sich die Fünfringdoppelbindung verschob. Die Ausbeute an Äthylinden war bedeutend höher, als bei dem anderen Verfahren, das Produkt identisch.

Diazoverbindungen kuppeln augenblicklich unter Rotfärbung mit der Kaliumverbindung der Indencarbonsäure und der des Äthylesters. Erwartet wurde aus dem Ester die Bildung des 3-Phenylhydrazons. Es wirkten aber 2 Mole der Diazoverbindung ein. Die Aufklärung der Reaktionsprodukte wurde nicht erreicht.

2-Nitroinden[1]) und 1-Methyl-2-nitroinden[2]) kondensieren sich nicht mit Oxalester, auch nicht bei Gegenwart von Kaliumäthylat. — Es gelang Thiele und Rüdiger[3]) nicht, den *Inden-1-methyl-2-carbonsäureäthylester* mit Oxalester in Reaktion zu bringen, wenn sie als Kondensationsmittel Natriumäthylat verwandten. Bei Wiederholung der Versuche mit Kaliumäthylat[4]) stellte es sich heraus, daß auf diese Art leicht der gesuchte *Inden-1-methyl-2-carbäthoxyl-3-ketocarbonsäureäthylester* (XIV) entsteht

XIV. 

welcher auffallenderweise fast farblos ist, ebenso wie das aus dem entsprechenden Methylester mit Oxalester hergestellte Kondensationsprodukt.

Versuche, den Indenoxalester mit einem weiteren Molekül Oxalester zu kondensieren, wobei Kaliumäthylat als Kondensationsmittel diente, scheiterten, obwohl die Ausführung der Reaktion unter den verschiedenartigsten Bedingungen versucht wurde. Offenbar tritt die Enolisierung zum Kaliumsalz des Indenoxalesters viel rascher ein, als die Verschiebung der Fünfringdoppelbindung.[5])

[1]) A. **336**, 2 (1904). [2]) Ebenda **336**, 5 (1904).
[3]) A. **347**, 289 (1906). [4]) W. Wislicenus, B. **41**, 3334 (1908).
[5]) Vgl. Wüest, A. **415**, 304 (1918).

Digitized by Google

Die Kondensation des Indens mit Ameisensäureäthylester mit Hilfe von Natriumäthylat hat schon Thiele[1]) ausgeführt, ohne das entstandene Produkt näher zu untersuchen. Wir wiederholten die Reaktion mit trockenem Kaliumäthylat unter möglichstem Ausschluß von Alkohol und erhielten ein dickes rotes Öl. Zu etwas besser definierten Produkten gelangten wir, als wir den Inden-1-carbonsäureäthylester mit Ameisensäurecester kondensierten. Es entstand eine amorphe rote Substanz, die bei 238° schmolz, keine Enolreaktion gab und nicht mit Phenylhydrazin reagierte. Auch die Analysen deuteten an, daß eine weitergehende Kondensation des ursprünglich gebildeten 3-Formylinden-1-carbonesters stattgefunden hatte.

Versuche.

1-Methylinden.

12 g frisch dargestellter Indenoxalester[2]) wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 2,2 g Kalium in absolutem Alkohol versetzt. Man gibt 5,2 ccm Jodmethyl hinzu und erhält das Gemisch 2 Stunden im gelinden Sieden. Jodkalium scheidet sich ab. Nach beendeter Umsetzung (Reaktion der Lösung: neutral) destilliert man aus der dunkelgrünen Lösung den Alkohol möglichst vollständig ab, versetzt mit Wasser und äthert 2—3mal aus. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt der unreine methylierte Ester als zähes, braunes, dimethylanilinartig riechendes Öl. 10,5 g davon werden mit 10-proc. Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Man bläst das entstandene Methylinden mit Wasserdampf ab, äthert das Destillat aus und destilliert den Kohlenwasserstoff einmal über einem Stückchen Natrium. Ausbeute 3,3 g Methylinden = 55 Proc. d. Th., Siedep. 198,5° unkorr. Stark lichtbrechendes, naphthalinartig riechendes Öl. $d_4^{20} = 0{,}9640$.[3])

0,2250 g Subst.: 0,7600 g CO_2, 0,1537 g H_2O. — 0,1801 g Subst.: 0,6087 g CO_2, 0,1256 g H_2O.

$C_{10}H_{10}$	Ber. C 92,3		H 7,7	
	Gef. „ 92,15	92,2	„ 7,64	7,8.

Nach Thiele und Bühner[4]) wurden aus dem Kohlenwasser-

[1]) B. **33**, 852 (1900).

[2]) Dargestellt nach Thiele, B. **33**, 3400 (1900); aus Alkohol harte, dicke Tafeln von 6seitigem Umriß und von der Farbe des Kaliumbichromats. Schmelzp. 85°.

[3]) Brühl fand für 1-Methylinden (synthetisches) $d_4^{17} = 0{,}9682$. B. **25**, 178, (1892).

[4]) A. **347**, 265 (1906).

Digitized by Google

stoff 1-Methyl-3-benzylideninden und Inden-1-methyl-3-oxalester dargestellt. Schmelzp. 43—44° bzw. 92°.

1-Äthylinden.

Darstellung wie bei Methylinden. Ausbeute 2,7 g = 43 Proc. d. Th. Siedep. 215—216° (unkorr.) unter geringer Zersetzung. Siedepunkt bei 18 mm: 116°. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, riecht wie Methylinden. Färbt sich an der Luft langsam braun. Mit konz. Schwefelsäure braunrote Färbung mit einem Stich ins Violette; längere Zeit beständig. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine weiße Trübung.

0,0848 g Subst.: 0,2840 g CO_2, 0,0639 g H_2O. — 0,2326 g Subst.: 0,7816 g CO_2, 0,1752 g H_2O.

$C_{11}H_{12}$	Ber. C 91,66		H 8,33
	Gef. „ 91,36	91,67	„ 8,43 8,43.

1-Äthyl-3-benzylideninden. 1 g Äthylinden und 0,7 g Benzaldehyd werden in 6 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm methylalkoholischen Kalis von 28 Proc. versetzt. Nach 24 Stunden gießt man die braungelbe Lösung in Wasser, bläst mit Wasserdampf etwas unverändertes Ausgangsmaterial ab. Der gelbe Rückstand wird mehrmals aus Alkohol krystallisiert: langgestreckte, gelbe, rechteckige Täfelchen, Schmelzp. 57—58°. Mit konz. Schwefelsäure vergängliche violette Färbung.

0,1666 g Subst.: 0,5680 g CO_2, 0,1042 g H_2O.

$C_{18}H_{16}$	Ber. C 93,1	H 6,9	Gef. C 93,01	H 7,0.

1-Benzylinden.

Wie Methylinden. Nur wurde diesmal die Natriumverbindung des Indenoxalesters verwendet. Zum Abblasen des abgespaltenen Benzylindens verwendet man am besten überhitzten Wasserdampf. Siedep. 179° (11 mm). Nach einigem Stehen erstarrt das Öl zu fast farblosen nadeligen Krystallen von Schmelzp. 35°. Ausbeute 30 Proc. d. Th.

0,2129 g Subst.: 0,7274 g CO_2, 0,1294 g H_2O.

$C_{16}H_{14}$	Ber. C 93,2	H 6,8	Gef. C 93,21	H 6,8.

1-Benzyl-3-benzylideninden. Erhalten nach Thiele und Bühner.[1]) Der Kohlenwasserstoff fällt sofort beim Zusammengießen der Lösungen aus. Aus Alkohol: Schmelzp. 137,5°. Ausbeute 89 Proc.

[1]) A. 347, 260 (1906).

Digitized by Google

1-Benzyl-3-(p-tolyliden)-inden. Aus Benzylinden und p-Toluylaldehyd. Büschelförmig vereinigte gelbe Krystallspieße. Sehr leicht löslich in Methylalkohol. Umzukrystallisieren aus Alkohol oder Benzol. Schmelzpunkt 94°. Mit konz. Schwefelsäure indigoblaue Farbreaktion.

0,1895 g Subst.: 0,6495 g CO_2, 0,1135 g H_2O.

$C_{24}H_{20}$ Ber. C 93,5 H 6,5 Gef. C 93,5 H 6,7.

1-Benzyl-3-cinnamyliden-inden. Aus Alkohol prachtvolle orangefarbene langgestreckte Prismen vom Schmelzp. 161—162°. Leicht löslich in Benzol. Mit konz. Schwefelsäure dunkelgrüne Farbreaktion. Ausbeute 69 Proc.

0,1846 g Subst.: 0,6330 g CO_2, 0,1055 g H_2O.

$C_{25}H_{20}$ Ber. C 93,8 H 6,2 Gef. C 93,55 H 6,35.

Inden-1-benzyl-3-oxalester. Kondensation wie beim Methylindenoxalester. Nach $^1/_4$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad säuert man kalt mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei ein schleimiger gelbroter Niederschlag entsteht. Mehrmals aus Alkohol krystallisiert: gelbrote glänzende rechteckige Täfelchen; geben rotviolette Enolreaktion. Schmelzp. 130°. Mit konz. Schwefelsäure: carminrote Färbung. Ausbeute 87 Proc. d. Th.

0,1719 g Subst.: 0,4940 g CO_2, 0,0906 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_3$ C 78,43 H 5,88 Gef. C 78,38 H 5,9.

1-Allylinden.

Aus 12 g Indenoxalester und 2,2 g Kalium wird in der üblichen Weise die Kaliumverbindung des Indenoxalesters hergestellt. Man gibt 6,8 g Allylbromid zu und erhält $^1/_2$ Stunde im Sieden. Weitere Verarbeitung wie bei Methylinden. Spaltung des allylierten Esters durch Kochen mit alkoholischem Natron. Man äthert aus. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt das Allylinden als dünnflüssiges rotbraunes Öl, welches alsbald im Vakuum destilliert wird. Man gibt in die Vorlage eine Glaskugel mit ausgezogener Spitze, in welche das Allylinden beim Einströmen der Luft nach beendeter Destillation eindringt. Wenn man die Spitze sofort abschmilzt, kann man das Allylinden in der Glaskugel ziemlich lange unverändert aufbewahren. Indenartig riechende, gelbliche Flüssigkeit, die sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch rot, dann braun färbt. Siedepunkt 138° (27 mm). Blutrote Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure unter Ausscheidung von Harzmassen; beim langsamen Verdünnen mit Wasser geht die Färbung durch Violett in Weiß über.

Digitized by Google

0,1878 g Subst.: 0,6334 g CO_2, 0,1292 g H_2O. — 0,1960 g Subst.: 0,6638 g CO_2, 0,1286 g H_2O.

$C_{12}H_{12}$	Ber. C 92,3		H 7,7
	Gef. „ 92,01	92,39	„ 7,69 7,35.

Derivate des Indenoxalesters.

Anil. Man erhitzt in einem Röhrchen im Schwefelsäurebad 4 g Indenoxalester mit 1,7 g Anilin. Bei 136° setzt lebhafte Reaktion, Wasserabspaltung ein. Man hält bis zu deren Beendigung auf 140°, das Reaktionsprodukt zerreibt man und krystallisiert es 3mal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Braunrote, kleine glänzende Prismen. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Schmelzp. 142° unter vorherigem Sintern. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

0,1602 g Subst.: 0,4598 g CO_2, 0,0797 g H_2O. — 0,2074 g Subst.: 9,03 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N$	Ber. C 78,3	H 5,8	N 4,8
	Gef. „ 78,3	„ 5,57	„ 4,95.

o-Toluidinderivat. Ist äußerst schwer zu reinigen; verschmiert dabei teilweise. Aus Alkohol oder Benzol: dunkelbraune Prismen. Schmelzpunkt 107—108°. Sehr zersetzlich.

0,2006 g Subst.: 8,0 ccm N (18,5°, 733 mm).

$C_{20}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,6 Gef. N 4,5.

α-Naphthylaminderivat. Rotbraun, krystallin, Schmelzp. 127°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln und zersetzlich.

0,2011 g Subst.: 17,06 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N$ Ber. N 9,4 Gef. N 9,6.

Phenylhydrazon. Dargestellt aus molekularen Mengen Ester und Phenylhydrazin in Alkohol bei Wasserbadtemperatur. Nach einigen Stunden läßt man die Lösung langsam unter Rühren in Wasser laufen, wobei sich das Phenyhydrazon abscheidet. Man löst noch 2mal in Alkohol und fällt das Phenylhydrazon wieder durch Wasser. Zum Schluß krystallisiert man aus Benzol-Benzin oder Benzol allein um. Mattgelbe Würfelchen, leicht löslich in Alkohol, Aceton. Schmelzp. 69°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe; setzt man dazu etwas Eisenchlorid, so entsteht eine beständige Blauviolettfärbung. In konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat löst sich das Hydrazin unter Violettfärbung, die bald in Braun übergeht.

0,1624 g Subst.: 13,2 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,1 Gef. N 9,1.

Oxim. Dargestellt aus 2 g Ester, 4,2 g Hydroxylaminchlorhydrat und

Digitized by Google

2,7 g Ätznatron in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Abgeschieden durch Eingießen in Wasser. Umkrystallisiert aus Benzol-Benzin. Gelbes krystallines Pulver vom Schmelzp. 204° (Zersetzung).

0,1550 g Subst.: 8,70 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{13}H_{13}O_3N$ Ber. N 6,1 Gef. N 6,28.

Indenoxalester und Hydrazinhydrat. (VI) a) 6 g Indenoxalester wurden mit 0,69 g Hydrazinhydrat in viel Alkohol gelöst und gelinde erwärmt. Unter Dunkelfärbung schieden sich 0,1 g weiße Substanz aus, die nach 3 Stunden abfiltriert wurden. Aus dem Filtrat wurden durch Wasserzusatz 5,2 g eines eigelben, krystallinen Pulvers erhalten, das aus Benzol-Benzin umgelöst und mit Äther, in dem es unlöslich ist, gewaschen wurde. Schmelzp. 184° unter Gasentwicklung. Rote Färbung mit violetter Fluorescenz in konz. Schwefelsäure; bei Kaliumbichromatzusatz: dunkelrotviolette Lösung. Ausbeute 77 Proc.

0,1696 g Subst.: 0,3890 g CO_2, 0,0935 g H_2O. — 0,2035 g Subst.: 0,4699 g CO_2, 0,1145 g H_2O. — 0,2113 g Subst.: 20,7 N (20°, 739 mm).

$C_{13}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 62,9		H 6,4	N 11,3
	Gef. „ 62,57	63,0	„ 6,17 6,15	„ 11,1.

b) 2 g Indenoxalester und 0,9 g Hydrazinhydrat (2 Mole) werden in wenig Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt oder direkt, ohne Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur zusammengeschmolzen: das Reaktionsprodukt ist schwach gelb gefärbt; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bildet es rein weiße, kurze derbe Nadeln vom Schmelzp. 218° (Zersetzung). Es ist in allem identisch mit dem bei Versuch a) erhaltenen Nebenprodukt. Die Analysen stimmen auf das Hydrazid der obigen Hydrazinanlagerungsverbindung.

0,1801 g Subst.: 0,3710 g CO_2, 0,0983 g H_2O. — 0,1459 g Subst.: 31,4 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_4$	Ber. C 56,4		H 6,0	N 23,9
	Gef. „ 56,1		„ 6,09	„ 24,06.

1,2,3-Tribromindan-1-ketocarbonester (VII).

Man löst 7 g Indenoxalester in reinem Chloroform, erwärmt zum Sieden und tropft langsam eine Chloroformlösung von 10,5 g trocknem Brom zu. Die rote Lösung des Esters wird immer dunkler. Es entweicht viel Bromwasserstoff. Zur Be-

Digitized by Google

endigung der Reaktion hält man 9 Stunden im Sieden. Man verjagt das Chloroform. Rückstand ist eine zähe schwarze Schmiere, die nach mehrtägigem Stehen im dunklen Vakuumexsiccator zu braunen Krusten erstarrt, die mit weißen Krystallspießen durchsetzt sind. Man preßt auf Ton ab, löst in wenig Benzol und gibt Eisessig zu. Beim langsamen Abdunsten entstehen dann reichlich schöne, gelbbraune Krystalle (langgestreckte Parallelogramme). Man krystallisiert noch zweimal aus Benzin um. Weiße Krystallrosetten, leichtlöslich in Alkohol, Benzol. Schmelzp. 101°. Aus 7 g Ester 3 g reines Produkt = 20 Proc. d. Th. Die Krystalle werden an der Luft bald wieder gelbbraun. Im Laufe einiger Monate färben sie sich schwarz und zersetzen sich vollständig.

0,2314 g Subst.: 0,2901 g CO_2, 0,0529 g H_2O. — 0,1949 g Subst.: 0,2418 g AgBr.

$C_{13}H_{11}O_3Br_3$	Ber.	C 34,31	H 2,44	Br 52,71
	Gef.	„ 34,2	„ 2,62	„ 52,8.

1-Phenyl-azoinden-1-ketocarbonester (VIIIa).

Man bereitet aus 3 g Indenoxalester und 0,35 g Natrium in Alkohol in üblicher Weise die Natriumverbindung des Esters. Ferner diazotiert man 1,3 g Anilin, gelöst in 7,7 ccm konz. Salzsäure und ebensoviel Wasser mit 1,05 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser. Unter Kühlung und Schütteln träufelt man die alkoholische Lösung des Esters zur Diazolösung. Die Flüssigkeit färbt sich tiefrot und ein schmieriger, grünschillernder Körper scheidet sich aus. Umzukrystallisieren aus Chloroform-Benzin oder aus Eisessig. Dunkelrotes, krystallines Pulver vom Schmelzpunkt 146°. Im Sonnenlicht färbt sich die Substanz heller. Löst sich leicht, aber nicht unverändert, in Alkali mit roter Farbe.

0,1788 g Subst.: 0,4680 g CO_2, 0,0832 g H_2O. — 0,1771 g Subst.: 13,49 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$	Ber.	C 71,22	H 5,04	N 8,75
	Gef.	„ 71,4	„ 5,21	„ 8,6.

1-(p-Nitrophenyl-azo)-inden-1-ketocarbonester. Darstellung der Natriumverbindung des Indenoxalesters wie oben. Man kuppelt mit einer Lösung von p-Nitrodiazobenzol unter Kühlung. Leuchtend scharlachroter Niederschlag. Man läßt 3 Stunden bei 0° stehen. Aus Eisessig dunkelziegelrote nadelige Krystallaggregate vom Schmelzp. 209° (Zers.). Leichtlöslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, Chloroform; unlöslich in

Digitized by Google

Ligroin. Löst sich mit blutroter Farbe in konz. Schwefelsäure, in Alkali mit tiefblauer Farbe.

0,2185 g Subst.: 0,4982 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,2117 g Subst.: 21,6 ccm N (26°, 736 mm).

$C_{19}H_{15}O_5N_3$	Ber.	C 62,5	H 4,1	N 11,5
	Gef.	„ 62,2	„ 4,3	„ 11,35.

1-(m-Nitrophenyl-azo)-inden-1-ketocarbonester. Dargestellt aus Natriumindenoxalester und diazotiertem m-Nitranilin. Leuchtend rotes amorphes Pulver; nach Umlösen aus Benzol Schmelzp. 201—202° (Zers.). Leichtlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Alkali gibt die Substanz keine Blaufärbung.

Säure: 0,5 g des voranstehenden Esters in 100 ccm Kalilauge von 4 Proc. durch 2 tägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ausfallende rote Niederschlag wird aus Alkohol umgelöst: Schmelzp. 151—153° (Zers.).

Indenoxalsäure.

Wir hielten uns an die Vorschrift von Thiele.[1])

Wichtig für gutes Gelingen der Verseifung des Indenoxalesters ist, daß man ihn vor dem Eintragen in die 2-proc. Lauge (500 ccm auf 10 g Ester) feinst durchsiebt. — Kleine rote Prismen, Schmelzp. 153—155° (Zers.); schon bei 148° beginnt schwache Gasentwicklung. Das Natriumsalz der Säure gibt mit Schwermetallsalzen braunrote, amorphe Fällungen.

Inden-1-carbonsäure (X).

7,8 g rohe Indenoxalsäure wurden mit 35 ccm Wasser und 5 g Ätznatron versetzt. Unter lebhaftem Rühren gibt man langsam etwa 120 g 15-proc. Wasserstoffsuperoxyd zu. Es entweicht Sauerstoff, die anfangs grüne Lösung wird immer heller, bis schwach gelblich unter schwacher Erwärmung. Nach 4 Stunden säuert man an. Unter Kohlensäureentwicklung entsteht ein flockiger, gelbweißer Niederschlag, aus dem man durch öfteres Auskochen mit Toluol die Indencarbonsäure auszieht. Man krystallisiert sie dann aus Chloroform-Benzin oder Chloroform allein um: schwach gelbliche, lange, prismatische Nadeln, Schmelzp. 160°. Mischprobe mit Weißgerberscher Säure gibt keine Depression. Ausbeute sehr wechselnd: 30—65 Proc.

0,1899 g Subst.: 0,5227 g CO_2, 0,0863 g H_2O.

$C_{10}H_8O_2$	Ber.	C 75,0	H 5,0
	Gef.	„ 75,09	„ 5,08.

Hydrazid. Molare Mengen Äthylester der Säure und

[1]) B. 33, 3395 (1900).

Digitized by Google

Hydrazinhydrat $^1/_2$ Stunde in Alkohol gekocht. Aus Alkohol krystallisiert: flache, weiße Tafeln von rechteckigem Umriß, Schmelzp. 186°. Ausbeute 75—80 Proc. d. Th. Schwerlöslich in Benzol. Das Chlorhydrat des Hydrazids bildet farblose Nadeln, die sich bei 245° dunkel färben und sich bei etwa 263° zersetzen.

0,1513 g Subst.: 21,8 ccm N (23°, 736 mm).
$C_{10}H_{10}ON_2$ (Hydrazid). Ber. N 16,1 Gef. N 16,09.

Benzalverbindung des Hydrazids. Erhalten durch $^1/_2$ stündiges Kochen molarer Mengen Hydrazid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Schneeweiße, feine verfilzte Nadeln, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in Chloroform, Aceton, Eisessig; fast unlöslich in Benzol. Schmelzp. 272 bis 273°.

0,1870 g Subst.: 18,09 ccm N (20°, 735 mm).
$C_{17}H_{14}ON_2$ Ber. N 10,7 Gef. N 10,9.

o-Nitrobenzalverbindung. Aus Benzol verfilzte, gelblich-weiße Nädelchen, Schmelzp. 215° unter Gasentwicklung. Ausbeute quantitativ.

0,2323 g Subst.: 28,3 ccm N (18°, 733 mm).
$C_{17}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 13,8 Gef. N 13,78.

Verbindung mit p-Toluylaldehyd. Weiße, lange, flache, glitzernde Nadeln. Ausbeute theoretisch. Schmelzp. 254—255° (Zers.).

0,1930 g Subst.: 17,4 ccm N (16°, 734 mm).
$C_{18}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,28.

Verbindung mit Salicylaldehyd. Fällt beim Erwärmen sofort aus. Man löst in Eisessig, spritzt mit Wasser aus: feine biegsame, verfilzte gelbliche Nädelchen, schwerlöslich in Alkohol, Benzol. Schmelzp. 267° (Zers.).

0,1704 g Subst.: 15,2 ccm N (18°, 732 mm).
$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,08.

Verbindung mit Zimtaldehyd. Schwefelgelbe glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig: 239—242° unter Gasentwicklung. Ausbeute quantitativ.

0,1001 g Subst.: 8,79 ccm N (15°, 730 mm).
$C_{19}H_{16}ON_2$ Ber. N 9,7 Gef. N 10,0.

Verbindung mit Furfurol. Braungelber Niederschlag, der in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgespritzt wird: gelbliche, lange rechtwinklig-prismatische Nadeln vom Schmelzp. 234° unter Braunfärbung.

0,1570 g Subst.: 0,4109 g CO_2, 0,0701 g H_2O.
$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 71,4 H 4,8
Gef. „ 71,4 „ 5,0.

Verbindung mit Oxindol-3-aldehyd. Aus Benzol drusig vereinigte gelbe Krystallnadeln, die sich bei 280° dunkel färben und bei 293° unter Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

0,2391 g Subst.: 0,6293 g CO_2, 0,1025 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_2N_3$	Ber.	C 71,9	H 4,7
	Gef.	„ 71,8	„ 4,8.

Diacetylverbindung (M).[1]) 0,9 g Indencarbonsäurehydrazid werden in 0,6 g Essigsäureanhydrid gelöst und $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach mehrtägigem Stehen haben sich derbe farblose Prismen abgeschieden, die im Exsiccator verwittern. Sie werden pulverisiert und getrocknet. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in Form feiner farbloser, zu Rosetten vereinigter Nädelchen vom Schmelzp. 147°.

0.1320 g Subst.: 12,8 ccm N (17,5°, 726 mm).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$	Ber. N 10,85	Gef. N 10,82.

Monobenzoylverbindung. Aus 1 g Hydrazid, 1,2 g Benzoylchlorid durch 1 stündiges Kochen in Alkohol. Es fallen schneeweiße glänzende Krystallblättchen von 6 seitigem Umriß aus. Aus Benzol krystallisiert. Schmelzp. 212—213°. In der alkoholischen Mutterlauge findet sich etwas Substanz vom Schmelzp. 253—255°, vermutlich die Dibenzoylverbindung.

Monobenzoylverbindung. 0,1432 g Subst.: 12,7 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$	Ber. N 10,1	Gef. N 9,92.

β-Phenylhydrazid der Inden-1-carbonsäure (M). 1,9 g Indencarbonsäureäthylester wurden mit 1,1 g Phenylhydrazin im Schwefelsäurebad $^1/_2$ Stunde lang auf 170° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Gemisch breiartig. Es wurde in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisierten gelbe, verfilzte Nadeln, schwerlöslich in Benzol, leichtlöslich in Aceton und Eisessig. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert besitzt die Verbindung den Schmelzp. 188°.

0,1419 g Subst.: 15,0 ccm N (24°, 731 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$	Ber. N 11,2	Gef. N 11,41.

Die Farbreaktion des Phenylhydrazids mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat ist rotviolett, vergänglich; mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid entsteht eine schöne Violettfärbung.

Inden-1-carbonsäure-amid (M). 20 g absoluter Alkohol wurden mit trocknem Ammoniakgas in der Kälte gesättigt und dann mit 2 g Indencarbonsäureäthylester versetzt. Man erhitzt im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 170° und destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte schieden sich gelbe Krystallkrusten ab, die aus Chloroform umkrystallisiert wurden. Gelbe flimmernde Blättchen vom Schmelzp. 180°. Die Ausbeute betrug nur 13 Proc., da sich nebenher harzige Produkte bildeten.

0,1378 g Subst.: 10,8 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{10}H_9ON$	Ber. N 8,81	Gef. N 8,80.

Inden-1-carbonsäure-anilid (M). 1,6 g Indencarbonsäureäthylester wurden mit 0,9 g Anilin im Schwefelsäurebad 1 Stunde lang auf 170°

[1]) Die mit (M) bezeichneten Versuche hat Herr Dr. Mauthe durchgeführt.

Digitized by Google

erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Anilid schön gelbe glänzende Kryställchen, dicke Stäbchen, die sich zu Kreuzchen ordnen. Schmelzpunkt 158°.

0,1485 g Subst.: 8,0 ccm N (22°, 732 mm).
$C_{16}H_{12}ON$ Ber. N 5,98 Gef. N 6,0.

Inden-3-benzyliden-1-carbonsäure (XI).

Man löst molare Mengen Indencarbonsäure und Benzaldehyd in Methylalkohol und setzt 2 Mole methylalkoholisches Kali (28 Proc.) hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich unter schwacher Erwärmung dunkel. Nach 12 Stunden säuert man die mit Eiswasser verdünnte Lösung an: gelber, krystalliner Niederschlag, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Kurze, leuchtend gelbe Nadeln vom Schmelzp. 222°, leichtlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform; sehr schwerlöslich in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung. Leichtlöslich in Alkali. Ausbeute 98,4 Proc.

0,1877 g Subst.: 0,5662 g CO_2, 0,0826 g H_2O.
$C_{17}H_{12}O_2$ Ber. C 82,23 H 4,88
Gef. „ 82,29 „ 4,92.

Inden-3-fural-1-carbonsäure. Dargestellt wie die Benzylidencarbonsäure. Nach Ansäuern schied sich ein leuchtend orangefarbener Niederschlag aus. Aus Alkohol lange flache prismatische Nadeln, braunrot, schön glitzernd. Schmelzp. 250°. Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure; löst sich in Alkali unter Grünfärbung. Ausbeute 100 Proc.

0,1872 g Subst.: 0,5188 g CO_2, 0,0724 g H_2O.
$C_{15}H_{10}O_3$ Ber. C 75,6 H 4,2
Gef. „ 75,61 „ 4,33.

Inden-3-cinnamyliden-1-carbonsäure. Aus Chloroform oder Benzol krystallines, orangefarbenes Pulver vom Schmelzp. 235°. Löst sich rotviolett in konz. Schwefelsäure.

0,1700 g Subst.: 0,5167 g CO_2, 0,0787 g H_2O.
$C_{19}H_{14}O_2$ Ber. C 83,2 H 5,1
Gef. „ 82,92 „ 5,18.

Inden-1-carbonsäure-3-oxalester (XII).

Angewandt 3 g Indencarbonsäure, 1,5 g (= 2 Mole) Kalium in 20 ccm absolutem Alkohol. Unter Violettfärbung entsteht das Dikaliumsalz der Säure. Auf Zusatz von 2,4 g Oxalester geht die Farbe nach dunkelgrün über. Nach $^1/_2$ stündigem Er-

Digitized by Google

wärmen gießt man in kalte verdünnte Schwefelsäure; ein hellorangeroter Niederschlag fällt aus, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Kleine Prismen, leichtlöslich in Alkohol, Äther. Mit Eisenchlorid dunkelrote vergängliche Enolreaktion. Schmelzp. 138,5° (Zers.). Ausbeute fast quantitativ.

0,1845 g Subst.: 0,4362 g CO_2, 0,0775 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_5$	Ber.	C 64,6	H 4,6
	Gef.	„ 64,5	„ 4,7.

Säure. Verseifung des obigen Esters durch 2-proc. Natronlauge. Man läßt 3 Stunden stehen, säuert dann eiskalt an: krystalliner roter Niederschlag, der in Äther gelöst und mit Benzol versetzt wird. Beim langsamen Abdunsten: rote Krystallkrusten, Schmelzp. 199°.

0,1925 g Subst.: 0,4389 g CO_2, 0,0628 g H_2O.

$C_{12}H_8O_5$	Ber.	C 62,1	H 3,4
	Gef.	„ 62,2	„ 3,65.

Inden-1-carbonsäure-3-oxalsäure-diäthylester. 4 g Indencarbonsäureäthylester[1]) werden mit 2,8 g Oxalester gemischt. Man gibt dazu eine Lösung von 0,8 g Kalium in 12 ccm absolutem Alkohol. Unter Grünfärbung scheidet sich die Kaliumverbindung aus. Sie bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol leuchtend gelbe Würfelchen. Nach $^1/_2$ stündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird mit kalter Schwefelsäure angesäuert. Nach einigen Stunden krystallisiert man den orangeroten Niederschlag aus Alkohol oder Chloroform um. Rechtwinklige Prismen von Schmelzp. 116°.

0,2009 g Subst.: 0,4893 g CO_2, 0,1011 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_5$	Ber.	C 66,65	H 5,60
	Gef.	„ 66,45	„ 5,63.

1-Äthylinden aus Inden-1-carbonsäure.[2])

Man löst 5 g Indencarbonsäure in ganz trockenem Äther, dem etwas absoluter Alkohol zugesetzt ist. Unter Durchleiten von Wasserstoff gibt man zur Lösung 2,4 g feingeschnittenes Kalium. Dieses löst sich teilweise; man setzt allmählich soviel absoluten Alkohol zu, bis das Metall verschwunden ist, wobei man gelinde erwärmt. Jetzt fügt man 8,5 g Bromäthyl hinzu. Die Lösung wird grünlich und es scheidet sich Bromkali ab.

[1]) B. **44**, 1442 (1911). [2]) Vgl. auch die folgende Arbeit.

Digitized by Google

Nach einstündigem Erwärmen unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff destilliert man Alkohol und Äther ab, nimmt mit Wasser auf und äthert aus. Säuert man die wäßrige Schicht an, so fällt unter Kohlensäureentwicklung in geringer Menge ein flockiger gelblicher Niederschlag aus, der aus Benzol umkrystallisiert gelbliche Prismen vom Schmelzp. 125—127° bildet. Vermutlich ist es die Äthylindencarbonsäure. — Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts war aber im Äther. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb ein braunes Öl, das zweimal unter vermindertem Druck destilliert wurde. Außer einer geringen Menge Vorlauf (Inden, entstanden durch Verseifung unveränderter Indencarbonsäure) ging Äthylinden als fast farbloses, konstant siedendes Öl über. Siedepunkt und sonstige Eigenschaften stimmen genau mit dem aus äthyliertem Indenoxalester erhaltenen Kohlenwasserstoff überein. Mit Benzaldehyd entstand das 1-Äthyl-3-benzylideninden vom Schmelzpunkt 58°. Ausbeute 3,8 g rohes Äthylinden = 84,5 Proc. d. Th.

Diazobenzol und Kaliumverbindung des Inden-1-carbonsäureäthylesters.

Auf die Kaliumverbindung aus 1 Mol Indencarbonester ließen wir 2 Mole Diazobenzolchloridlösung einwirken. Ein tiefrotes Öl fiel aus, das bald erstarrte. Aus Benzol leuchtend orangefarbene Würfel vom Schmelzp. 163°. Löslich in konz. Schwefelsäure unter Rotviolettfärbung.

0,1777 g Subst.: 0,4710 g CO_2, 0,0826 g H_2O. — 0,1821 g Subst.: 22,5 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_4$	Ber.	C 72,7	H 5,0	N 14,1
	Gef.	„ 72,31	„ 5,2	„ 14,01.

Kuppelungsprodukt mit diazotiertem p-Nitranilin. Aus Benzol oder Ligroin rotes krystallines Pulver vom Schmelzp. 223—225° unter Gasentwicklung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe. Auch bei dieser Substanz deuteten die Analysen auf ein Kondensationsprodukt aus 2 Molen Diazoverbindung mit 1 Mol. Ester.

Inden-1-methyl-2-carbäthoxyl-3-ketocarbonsäureäthylester (XIV).

Man löst 4,2 g Inden-1-methyl-2-carbonsäureäthylester[1]) in 3 g Oxalester und gibt dazu eine Auflösung von 0,7 g Kalium in 10 ccm absoluten Alkohol. Das Gemisch wird $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt. Es haben sich 5,1 g gelbe perlmutterglänzende Blättchen abgeschieden, die aus Alkohol

[1]) A. **247**, 158 (1888) und **347**, 289 (1906).

Digitized by Google

umkrystallisiert werden: Kaliumsalz des Kondensationsproduktes. Leichtlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, desgleichen in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Färbt sich bei 200° dunkel und schmilzt bei 214° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe.

0,3332 g Subst.: 0,0856 g K_2SO_4

$C_{17}H_{17}O_5K$ Ber. K 11,47 Gef. K 11,53.

Zur Darstellung des freien Esters löst man 1,2 g Kaliumsalz in viel absolutem Alkohol und leitet unter Eiskühlung trocknen Chlorwasserstoff ein. Chlorkali scheidet sich aus und die Lösung entfärbt sich. Man filtriert, verjagt dann den größten Teil des salzsauren Alkohols und läßt den Rest langsam verdunsten: schwachgelbe verfilzte Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig: 123—125°. Mit Eisenchlorid keine Enolreaktion.

0,2222 g Subst.: 0,5502 g CO_2, 0,1182 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_5$ Ber. C 67,6 H 5,9

Gef. „ 67,55 „ 5,9.

Die analoge Verbindung aus Inden-1-methyl-2-carbonsäuremethylester. Darstellung analog der vorigen. Die Kaliumverbindung bildet gelbe Krystallblätter. Der freie Ester besteht aus glitzernden schwach gelblichen Nadeln, die aus Benzol umkrystallisiert den Schmelzp. 134—135° zeigen, sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0,1501 g Subst.: 0,3650 g CO_2, 0,0765 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_5$ Ber. C 66,7 H 5,5

Gef. „ 66,45 „ 5,7.

---

2. Über Inden-1-carbonsäure;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Gustav Mauthe.*

Im Anschluß an die von W. Wislicenus und Hentrich[1]) durchgeführte Äthylierung der Inden-1-carbonsäure wurde die Verwendbarkeit des Äthyl- und Methylesters dieser Säure zu Synthesen von 1-substituierten Indenhomologen geprüft.

Einheitlicher als nach dem bei der Säure angewandten Verfahren gestaltete sich der Reaktionsverlauf, als zur Bildung der Kaliumverbindungen der Ester eine konzentrierte alkoholische Lösung von Kaliumäthylat verwendet wurde; die Ausbeuten an den alkylierten Estern erhöhten sich bedeutend. Die alkylierten Ester ließen sich leicht isolieren; durch Abspaltung des Carboxylrestes in alkalischer Lösung wurden aus ihnen in vorzüglicher Ausbeute die zugrundeliegenden Inden-1-homologen

[1]) Vgl. die vorhergehende Arbeit.

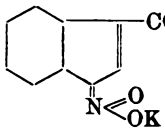
Digitized by Google

erhalten. Die Methode versagte bei den Versuchen, von den Kaliumverbindungen der Inden-1-carbonsäureester aus mit Äthylenbromid zum 1,1'-Diindenyläthan und mit Jod zum 1,1'-Diindenyl zu gelangen.

Versucht man die Indencarbonsäureester analog den obigen Alkylierungen in Gegenwart von Kaliumäthylat unter Anwendung *eines* Moleküls Benzoylchlorid zu benzoylieren, so entstehen blaue, amorphe, kaliumhaltige Verbindungen von unerquicklichen Eigenschaften. Arbeitet man dagegen mit einem Überschuß von Benzoylchlorid, so erhält man einheitliche, krystallisierte gelbe Verbindungen.

Da in den Analysen nicht klar zum Ausdruck kam, ob eine oder zwei Benzoylgruppen eingetreten waren, wurde m-Nitrobenzoyl eingeführt, mit dem Ergebnis, daß zwei Acylreste aufgenommen werden. Ob sie in 3,3 oder 1,3 stehen, bleibt unentschieden.

Es wurde weiter, ohne Erfolg, versucht, den Äthylester der Inden-1-carbonsäure mit Äthylnitrat in Gegenwart von Kaliumäthylat zu kondensieren. Dagegen gelang die Kondensation der Indencarbonsäure selbst mit Äthylnitrat; das entstehende Dikaliumsalz der 3-Nitroinden-1-carbonsäure



wurde in das Bleisalz verwandelt, welches der Analyse zugänglich war. Die 3-Nitroinden-1-carbonsäure selbst konnte wegen allzugroßer Zersetzlichkeit nicht dargestellt werden.

Versuche.

3-Methylinden-1-carbonsäuremethylester und 1-Methylinden.

8,7 g Inden-1-carbonsäuremethylester[1]) werden zu einer Auflösung von 1,95 g gereinigtem metallischen Kalium in der hierzu nötigen Menge absolutem Methylalkohol gegeben. Man verschließt den Kolben und schüttelt um. Die Lösung färbt sich dunkler. Nach einiger Zeit ist sie homogen und schön rot. Unter äußerer Kühlung läßt man nun alsbald 11 g ($1^1/_2$ Mol auf 1 Mol Ester) Jodmethyl allmählich zufließen. Die Farbe

[1]) Weißgerber, B. 44, 1441 (1911).

Digitized by Google

der Lösung geht in Blau über und es scheidet sich Jodkalium ab. Man läßt noch 2 Stunden in der Kälte stehen; in dieser Zeit ist das Gemisch grünlich geworden. Nun versetzt man mit Wasser und äthert zweimal aus. Aus dem wie üblich aufgearbeiteten Ätherauszug gewinnt man den Methylindencarbonsäuremethylester als gelbliches Öl, das unter 14 mm Druck konstant bei 127° siedet. Ausbeute: 66 Proc. d. Th. — Aus der wäßrigen Lösung läßt sich durch Ansäuern eine geringe Menge Indencarbonsäure isolieren.

0,0870 g Subst.: 0,2443 g CO_2, 0,0534 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_2$	Ber. C 76,6	H 6,48
	Gef. „ 76,61	„ 6,86.

Der Ester lagert in Chloroformlösung sehr rasch Brom an; daneben findet unter HBr-Entwicklung Substitution statt. Das wenig beständige Dibromid wurde bei 170—185°, 11 mm, überdestilliert. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmelzp. 87—88°. Ausbeute 30 Proc. d. Th.

Ganz ähnlich, nur etwas langsamer verläuft die Bromierung des Inden-1-carbonsäureäthylesters.[1]) Der Chloroformrückstand erstarrt hier sofort. Aus Benzol umkrystallisiert: derbe Drusen vom Schmelzp. 86°. Das Produkt ist ebenfalls zersetzlich.

0,1613 g Subst.: 0,2431 g CO_2, 0,0546 g H_2O. — 0,1435 g Subst. 0,1566 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$	Gef. C 41,36	H 3,48	Br 45,92
	Ber. „ 41,10	„ 3,79	„ 46,44.

1-Methylinden: Man kocht 1 Tl. 3-Methyl-inden-1-carbonsäuremethylester, der in diesem Fall nicht isoliert wird, mit 4 Tln. methylalkoholischem Kali etwa eine Stunde lang unter Rückfluß, destilliert den Alkohol ab und säuert den dunklen Rückstand warm mit verdünnter Schwefelsäure an. Dabei tritt starke Kohlendioxydentwicklung auf. Man äthert aus. Das erhaltene Methylinden siedet unter 20 mm Druck bei 95°, kondensiert sich mit Benzaldehyd zum Methylbenzylideninden[2]) und weist alle sonstigen Eigenschaften des bekannten Kohlenwasserstoffs auf.

3-Methyl-inden-1-carbonsäureäthylester. Darstellung wie beim Methylester. Siedepunkt bei 16 mm: 132—136°. Ausbeute: 80 Proc. d. Th. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht ebenfalls Methylinden.

3-Äthylinden-1-carbonsäureäthylester. Ansatz: 2 g Kalium, 9,5 g Indencarbonsäureäthylester, 8 g Bromäthyl. Siedepunkt des Esters

[1]) B. 44, 1442 (1911). [2]) A. 347, 265 (1906).

Digitized by Google

(7,5 g): 148—150° (19 mm). Farbreaktion des äthylierten Esters mit konz. Schwefelsäure: braunrot. Ausbeute an reinem Ester: 70 Proc. d. Th.

0,1403 g Subst.: 0,4010 g CO_2, 0,0958 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_2$	Ber. C 77,80	H 7,48
	Gef. „ 77,87	„ 7,64.

1-Äthylinden. Aus dem äthylierten Ester durch 2—3stündiges Kochen mit gesättigtem alkoholischem Kali. Siedepunkt bei 18 mm: 115 bis 117°. Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (Schmelzp. 55—56°) und Eigenschaften des Äthylindens wie bei Wislicenus und Hentrich, S. 20. — Ausbeute an reinem Äthylinden 70 Proc. d. Th.

0,1010 g Subst.: 0,3391 g CO_2, 0,0763 g H_2O.

$C_{11}H_{12}$	Ber. C 91,66	H 8,33
	Gef. „ 91,51	„ 8,44.

3-Benzyl-inden-1-carbonsäure-äthylester. Die Benzylierung geht ganz analog der Methylierung vonstatten. Siedepunkt des benzylierten Esters: 240° (20 mm Druck); er ist ein gelbliches, zähes Öl. Ausbeute 90 Proc. d. Th.

0,1628 g Subst.: 0,4871 g CO_2, 0,0961 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_2$	Ber. C 81,99	H 6,52
	Gef. „ 81,69	„ 6,60.

1-Benzylinden entsteht durch 8stündiges Kochen von 9,5 g benzyliertem Ester mit alkoholischem Kali (bereitet durch Lösen von 16 g Kaliummetall in der hinreichenden Menge Äthylalkohol und Zusatz von 7 ccm Wasser). Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigt alle Eigenschaften des von Courtot[1]) beschriebenen 1-Benzylindens. Er erstarrt nach einigem Stehen zu Krystallen. Ausbeute: 8 g 1-Benzylinden = 80 Proc. d. Th.

3,3- (oder 1,3-) Dibenzoylinden-1- (oder 3-) carbonsäureäthylester.

Man stellt aus 1,2 g Kalium mit absolutem Alkohol Kaliumäthylat her, versetzt dieses mit 5,7 g Indencarbonsäureäthylester, stellt in Eis und fügt langsam 5 g Benzoylchlorid hinzu (etwas mehr als berechnet). Unter heftiger Reaktion färbt sich die Flüssigkeit blau. Nach einstündigem Stehen schüttelt man mit 200 ccm Äther und mit Wasser, dem einige Tropfen Säure zugesetzt sind, durch. Dabei tritt Farbenumschlag nach rot ein. Der Ätherrückstand erstarrt in der Kälte. Man preßt ihn auf Ton ab und krystallisiert mehrmals aus Aceton um. Gelbe, derbe Prismen vom Schmelzp. 166°. Wenn man die Substanz in Alkohol löst und einige Tropfen Kalilauge zusetzt, so fällt beim Verdünnen mit Wasser nichts aus; säuert man wieder

[1]) A. ch. [9] V, 76 (1916): γ-Benzylinden.

Digitized by Google

an, so erhält man das unveränderte Produkt vom Schmelzpunkt 166°. — Die Dibenzoylverbindung zeigt keine Eisenchloridreaktion.

0,1288 g Subst.: 0,3704 g CO_2, 0,0606 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O_4$	Ber. C 78,76	H 5,09
$C_{19}H_{16}O_3$	Ber. „ 78,06	„ 5,52
	Gef. „ 78,45	„ 5,27.

3,3-(oder 1,3-)Di-(m-nitro-benzoyl)-inden-1-(oder 3-)carbonsäureäthylester. Darstellung wie bei der obigen Verbindung. Man löst das m-Nitrobenzoylchlorid vorher in Äther. Am Schluß der Reaktion hat sich Chlorkalium, mit gelber organischer Substanz vermischt, ausgeschieden. Man filtriert, wäscht mit Äther mehrmals nach und extrahiert den Filterrückstand mit Aceton. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert dann noch nicht ganz reine Di-nitrobenzoylverbindung, welche zuletzt noch aus sehr viel Alkohol, dem wenig Aceton zugesetzt ist, umgelöst wird. Man erhält so haarfeine, lange, gelbe Nädelchen, die sich zu vielstrahligen Sternchen ordnen, Schmelzp. 164°; das Verhalten gegen Alkalien und gegen Eisenchlorid ist wie bei der vorigen Verbindung. Ausbeute etwa 35 Proc.

0,1351 g Subst.: 0,3178 g CO_2, 0,0468 g H_2O. — 0,1159 g Subst.: 6,2 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{26}H_{18}O_8N_2$	Ber. C 64,19	H 3,73	N 5,76
	Gef. „ 64,13	„ 3,87	„ 5,77.

3,3-(oder 1,3-)Dibenzoyl-inden-1(oder 3-)carbonsäuremethylester: Darstellung wie bei den vorigen Verbindungen. Auf Zusatz von Alkohol zum Ätherauszug fällt ein gelbes krystallines Pulver aus, welches, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmelzp. 182° zeigt.

0,1385 g Subst: 0,3883 g CO_2, 0,0622 g H_2O.

$C_{25}H_{18}O_4$	Ber. C 76,72	H 4,75
	Gef. „ 76,49	„ 5,02.

Die Ausbeuten lassen sich bei den drei Benzoylierungsprodukten wesentlich steigern, wenn man auf ein Molekül Ester erst ein Molekül Kaliumäthylat und ein Molekül Benzoylchlorid anwendet, dann noch ein Molekül Kaliumäthylat und zuletzt das zweite Molekül Benzoylchlorid hinzufügt.

Kalium- und Bleisalz der 3-Nitro-inden-1-carbonsäure.

Die Lösung von 1,6 g gereinigtem Kalium in etwa 10 ccm absolutem Alkohol gibt man zu 50 ccm ganz trockenem Benzol, welches sich in einem Rundkolben mit gut wirkendem Rückflußkühler und einem möglichst weiten Gaseinleitungsrohr für Wasserstoff befindet. Man versetzt bei 30° mit 2 g Äthylnitrat, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und fügt alsdann

Digitized by Google

langsam die benzolische Lösung von 3,2 g Inden-1-carbonsäure hinzu. Es scheidet sich sofort ein bräunlich gelber, dicker Niederschlag ab. Wenn alle Indencarbonsäure zugefügt ist, erwärmt man noch eine halbe Stunde unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff auf 60—70°, saugt dann so rasch wie möglich ab, preßt den Niederschlag gut ab und trocknet ihn sogleich bei etwa 100°. Auf diese Art färbt sich die Kaliumverbindung nur oberflächlich braun. Sie wird nicht weiter gereinigt, sondern gleich in Wasser gelöst. Man erwärmt etwas und gibt allmählich solange Zinkchloridlösung zu, bis der ausfallende Niederschlag rein gelb zu werden beginnt. Nun sind die Verunreinigungen ausgefällt. Man saugt ab und versetzt das Filtrat mit neutralem Bleiacetat in der Wärme; es entsteht ein rein gelber Niederschlag, der gut filtrierbar ist und der zur Entfernung mitgefällten Bleichlorids mehrfach mit kochendem Wasser gut gewaschen wird. Zum Schluß trocknet man ihn bei 100°.

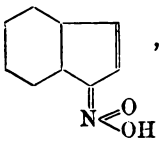
0,2051 g Subst.: 0,1507 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_6O_4NPb$ Ber. Pb 50,49 Gef. Sb 50,20.

3. Über 3-Nitro-inden;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Karl Pfeilsticker.*

Inden wird durch Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert.[1]) Das 2-Nitro-inden erhielten Dennstedt und Ahrens[2]), später Wallach[3]) durch Behandeln von Inden-nitrosit mit Wasserdampf. Durch Kondensation des Indens mit Äthylnitrat in Gegenwart von Kaliumäthylat gelang es nunmehr, eine Nitrogruppe in die 3-Stellung des Indens, also in die Methylengruppe einzuführen.[4]) Das zunächst entstehende, durch Polymere verunreinigte Kaliumsalz des *aci*-Nitro-indens liefert nach Reinigung bei der Zerlegung mit Säuren das freie *aci*-Nitroinden (I):

(I) 

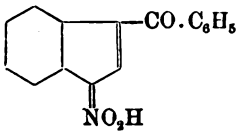
[1]) Krämer und Spilker, B. 23, 3276 (1890). [2]) B. 28, 1333 (1895).
[3]) A. 336, 2 (1904).
[4]) Vgl. ähnliche Reaktionen beim Phenylessigester [B. 42, 1930 (1909)], beim Fluoren [B. 41, 3334 (1908)] und beim Cyclopentadien [B. 33, 670 (1900)].

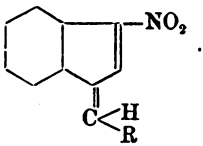
Digitized by Google

ganz analog wie W. Wislicenus und Waldmüller[1]) aus 9-*aci*-Nitrofluorenkalium durch Säuren das freie *aci*-Nitrofluoren gewonnen haben. Diese Verbindung lagert sich leicht in den stabilen echten Nitrokörper um. Bei dem sehr zersetzlichen *aci*-Nitro-inden kommt diese Umlagerung nicht zustande; schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet das Nitro-inden Stickoxyde ab.

Dagegen sind die Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden beständig. — Mit der Zersetzlichkeit des Nitro-indens steht seine große Reaktionsfähigkeit im Einklang.

Mit Benzoylchlorid reagiert das Nitro-inden-kalium unter Bildung des *Benzoylnitro-indens*, dem wegen seiner Alkalilöslichkeit wahrscheinlich die Formel (II) zukommt.

(II) 

, (III) 

.

Phenylhydrazin spaltete die Benzoylverbindung[2]); es entstand Benzoesäurephenylhydrazid; das andere Spaltstück, der Indenanteil, konnte nur als Harz erhalten werden. — Dimethylsulfat, Äthylbromid, Benzoylchlorid und Jod wirkten zwar auf Nitro-inden-kalium ein, doch entstanden entweder zersetzliche Öle oder amorphe, harzige Massen, aus denen nichts zu isolieren war. Mit Diazoverbindungen kuppelte die Kaliumverbindung augenblicklich unter Bildung roter, zersetzlicher Produkte.[3])

Mit aromatischen Aldehyden setzt sich das Nitro-inden bzw. seine Kaliumverbindung ähnlich wie das Inden[4]) um und bildet gelbe bis rote Nitrobenzo-fulvene von der Formel (III) (R = aromatischer Rest). Die Kondensationen erfolgen aber hier nur in Gegenwart von warmer konz. Salzsäure, während beim Inden, seinen Homologen und bei der Indencarbonsäure methylalkoholisches Kali als Kondensationsmittel verwendet wird. Man wird annehmen müssen, daß durch die Säure das 3-*aci*-Nitro-inden in 3-Nitro-inden und dann weiter in 1-Nitroinden mit freier Methylengruppe umgelagert wird.

[1]) B. **41**, 3335 (1908).

[2]) Vgl. die Einwirkung von Phenylhydrazin auf benzoylierten Fluorenoxalester: B. **35**, 763 (1902).

[3]) Ähnlich wie beim Nitro-cyclopentadien [B. **33**, 670 (1900)] geht die Kupplung auch in saurer Lösung vor sich.

[4]) B. **33**, 3395 (1900); A. **347**, 249 (1906).

Digitized by Google

Den Nitro-benzo-fulvenen verleiht die Nitrogruppe die Fähigkeit, sich in wäßriger oder alkoholischer Kalilauge zu lösen.[1]) In neutralen Lösungen dieser Kaliumverbindungen erzeugen Schwermetallsalze gelbe Niederschläge.

Mit Ketonen kondensiert sich das Nitro-inden nicht, im Gegensatz zum Inden selbst.[2]) Dagegen scheint mit Oxalester Kondensation einzutreten; die entstehende gelbbraune Substanz gab olivgrüne Eisenchloridreaktion, jedoch wurde keine analysierbare Verbindung gewonnen.

Die *Reduktion des Nitro-indens* führte zu einer farblosen zersetzlichen Verbindung. Bei der Reduktion des 3-Benzyliden-1-nitro-indens findet außer der Bildung der Amidogruppe noch Hydrierung einer Doppelbindung statt. Ob die Base als 1-Amino-3-benzyl- oder als 1-Benzyl-3-amino-inden aufzufassen ist, ließ sich nicht entscheiden, da der Diazotierungsversuch kein klares Resultat erbrachte. Auch gelang es nicht, Benzylinden mit Äthylnitrat zu nitrieren und vom Benzylnitro-inden aus durch Reduktion die Frage zu lösen.

Versuche.

Nitro-inden-kalium und Nitro-inden (I).

Aus 10 g Kalium und 40 ccm absolutem Alkohol wird Kaliumäthylat hergestellt und in 30 ccm absolutem Äther gelöst. Dazu läßt man im langsamen Wasserstoffstrom und unter Rühren eine Lösung von 25 g Inden und 25 g Äthylnitrat in 100 ccm absolutem Äther zufließen (innerhalb einer Viertelstunde). Man hält die Temperatur zwischen 10 und 30°. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot; allmählich scheiden sich voluminöse Massen hellgelber mikroskopischer Krystalle ab. Wenn alles fest geworden ist, setzt man noch 100 ccm absoluten Äther zu, läßt $^1/_2$ Stunde stehen, saugt rasch ab und wäscht sehr sorgfältig mit Äther nach. Da die ätherfeuchte Kaliumverbindung an der Luft alsbald grün und braun wird, trocknet man im Vakuumexsiccator. Rohausbeute: 62 Proz. d. Th. Zur Reinigung

[1]) Vielleicht sind diese Vorgänge ähnlich wie beim Phenylnitro-äthylen [Meisenheimer und Heim, B. 38, 466 (1905)] oder beim 9-Nitroanthracen [Meisenheimer, A. 323, 205 (1902)].

[2]) Thiele und Merck, A. 415, 257 (1918). Dagegen tritt Umsetzung des Nitro-indens mit Nitrosodimethylanilin ein. Die entstehende dunkelgrüne Verbindung krystallisiert nicht; sie schmilzt bei 155°.

Digitized by Google

löst man sogleich in möglichst wenig Aceton, leitet durch die braunschwarze Lösung zur Entfernung des mitgerissenen Kaliumäthylats etwa $^1/_4$ Stunde lang Kohlendioxyd; dann kocht man kurz mit Tierkohle, saugt ab, engt auf ungefähr ein Drittel des Volums ein und versetzt die warme Flüssigkeit mit der zehnfachen Menge Chloroform. Das Nitro-inden-kalium scheidet sich rein ab. Aus dem Filtrat davon kann man, nachdem das Lösungsmittel z. T. abdestilliert ist, durch erneute Behandlung mit Chloroform weiteres rein gelbes Kaliumsalz gewinnen, im ganzen etwa zwei Drittel des Rohprodukts.

Das letzte Filtrat wurde bei einem Versuch mit Wasser geschüttelt. Nachdem das Chloroform abdestilliert war, blieben als Rückstand große farblose, äußerst flüchtige, campherartig riechende Krystalle, die aus Benzin umkrystallisiert, den Schmelzp. 82° besaßen. Sie enthielten Halogen, waren also unter Mitwirkung des Chloroforms entstanden. Für eine Analyse war die Menge zu gering.

Die reine Kaliumverbindung löst sich in Wasser mit gelber Farbe; aus der Acetonlösung scheiden sich beim langsamen Verdunsten große, rhombenförmige Krystalle ab. Die Verbindung zersetzt sich selbst im verschlossenen Glas leicht unter Braunfärbung.

Wenn man das Kaliumsalz in wäßriger oder alkoholischer Lösung anwenden will, so versetzt man die Lösung des Rohprodukts mit Zinkchloridlösung, wodurch zunächst Zinksalz und die Verunreinigungen ausfallen, solange, bis die Lösung des Kaliumsalzes rein gelb erscheint.

Für die meisten Versuche konnte jedoch das Kaliumsalz roh verwendet werden.

1,0046 g Subst.: 0,4463 g K_2SO_4. — 0,4160 g Subst.: 0,1800 g K_2SO_4

$C_9H_6O_2NK$ Ber. K 19,63 Gef. K 19,93 19,42.

Zur Darstellung des *Nitro-indens* selbst mußte völlig reines Kaliumsalz verwendet werden, weil sich das Nitro-inden infolge seiner großen Zersetzlichkeit nicht umkrystallisieren ließ. Man löst die Kaliumverbindung in viel Eiswasser und versetzt mit sehr verdünnter Salzsäure. Nach kurzer Zeit ist der Niederschlag krystallin; das Nitro-inden bildet grünlichgelbe, bei 50° schmelzende Nadeln, es löst sich etwas in Wasser, nicht in Benzin und leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Infolge der sofort einsetzenden Abspaltung von Stickoxyden wurde bei den Analysen der Wert des Stickstoffs um etwa 0,5 Proc. zu niedrig gefunden. Daß aber tatsächlich Nitro-inden vorliegt, geht

Digitized by Google

daraus hervor, daß die Substanz mit Kalilauge das Kaliumsalz wieder zurückbildet.

1-Benzoyl-3-nitro-inden (II).

Zur Lösung von 3 g rohem Kaliumsalz in 20 ccm Methylalkohol wurden unter Kühlung langsam 2,5 g Benzoylchlorid in Äther zugegeben. Der sich ausscheidende gelbe Niederschlag wird vom Chlorkalium befreit, mit wenig Methylalkohol gewaschen, mit Äther behandelt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 77 Proc. d. Th. Gelbe Rhomben vom Schmelzp. 121°; bei 70° tritt Dunkelfärbung ein. Für die Analyse wurde aus ganz wenig Chloroform oder aus Methylalkohol-Aceton umkrystallisiert.

0,1201 g Subst.: 0,3198 g CO_2, 0,0473 g H_2O. — 0,2030 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$	Ber. C 72,43	H 4,18	N 5,28
	Gef. „ 72,64	„ 4,41	„ 5,31.

1-Nitro-3-benzyliden-inden (III).

Die warme Lösung von 5 g rohem Kaliumsalz in 30 ccm Methylalkohol wird langsam unter Schütteln zu einer heißen Mischung von 50 ccm Methylalkohol, 5 g Benzaldehyd und 20 ccm konz. Schwefelsäure gegossen. Aus der roten Flüssigkeit scheiden sich rote Krystalle aus, die nach 4 Stunden filtriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus Äthylalkohol unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisiert werden. Längliche, orangefarbene, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 139°. Ausbeute: 55 Proc. d. Th. In wäßrigem oder alkoholischem Kali löst sich die Substanz leicht mit gelber Farbe. Die Bleiverbindung des Nitro-benzyliden-indens ist ein gelbes, nicht umkrystallisierbares Pulver. Es wird, wie die anderen Metallsalze durch Eisessig unter Abscheidung der Nitro-benzylidenverbindung zerlegt.

0,1878 g Subst.: 0,5287 g CO_2 und 0,0765 g H_2O. — 0,1571 g Subst.: 7,7 ccm N (20°, 739 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$	Ber. C 77,08	H 4,45	N 5,62
	Gef. „ 76,80	„ 4,56	„ — 5,55.

1-Nitro-3(p-methyl-benzyliden)-inden. Etwas dunkler rote Krystalle als die Benzylidenverbindung. Schmelzp. 105°.

0,1714 g Subst.: 8,0 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,32 Gef. N 5,21.

Digitized by Google

1-Nitro-3(p-nitro-benzyliden)-inden. Aus Eisessig unter Zusatz von wenig Nitrobenzol umkrystallisiert: rote filzige Nadeln, die bei 218—220° schmelzen.

0,2381 g Subst.: 20,0 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,35.

1-Nitro-3-cinnamyliden-inden. Aus Eisessig: tiefrote Krystalle, die sich bei 208° zersetzen. Sie lösen sich in Alkali leicht mit hellgelber Farbe.

0,1792 g Subst.: 8,4 ccm N (20°, 732 mm).

$C_{18}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,09 Gef. N 5,26.

1- (oder 3-)-Benzyl-3- (oder 1-)-amino-inden-chlorhydrat.

5 g 1-Nitro-3-benzyliden-inden werden unter Rückfluß mit 20 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Salzsäure erwärmt.[1]) Man gibt nach und nach 10 g Zinkstaub und 10 ccm konz. Salzsäure zu und kocht bis zur Lösung und Entfärbung. Man saugt heiß ab und versetzt das Filtrat mit 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure. Der dabei entstehende Niederschlag wird aus 5-proc. Salzsäure umkrystallisiert. Rohausbeute: 4,5 g = 90 Proc. d. Th. Farblose, undeutlich ausgebildete, mikroskopische Krystalle vom Schmelzp. 237°. Das freie Amin bildet ein rasch dunkel werdendes Öl.

0,2577 g Subst.: 10,02 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

$C_{16}H_{16}NCl$ Ber. Cl 13,76 Gef. Cl 13,79.

Acetylverbindung: 1 g salzsaures Amin, 20 ccm Eisessig, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g Natriumacetat wurden $^1/_2$ Stunde erwärmt. Aus Alkohol: farblose, filzige Nadeln, die Brom momentan addieren und den Zersetzungsp. 243° besitzen.

0,1178 g Subst.: 0,3539 g CO_2 und 0,0734 g H_2O. — 0,1250 g Subst.: 6,0 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{18}H_{17}ON$	Ber. C 82,09	H 6,51	N 5,32
	Gef. „ 81,96	„ 6,97	„ — 5,41.

1- (oder 3-)-Cinnamyl-3 (oder 1-)-amino-inden-chlorhydrat. Darstellung wie bei der Benzylverbindung. Ausbeute 80 Proc. d. Th.; Schmelzp. 242—245°.

0,2817 g Subst.: 10,07 ccm $^n/_{10}$-Silbernitratlösung.

$C_{18}H_{18}NCl$ Ber. Cl 12,5 Gef. Cl 12,6.

Acetylverbindung: farblose filzige Nadeln (aus Eisessig); Zersetzungsp. 267°.

0,1149 g Subst.: 5,3 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{20}H_{19}ON$ Ber. N 4,84 Gef. N 5,09.

[1]) Man kann auch mit Aluminiumamalgam reduzieren.

Digitized by Google

III. Kondensation von Oxalsäureester mit Nitrotoluolen.

1. Die Reaktion des o-Nitrotoluols;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Erwin Thoma*.

Daß man o- und p-Nitrotoluol durch Natriumäthylat mit Oxalester kondensieren kann, hat Reissert[1]) z. T. gemeinsam mit Scherk[2]) gezeigt. Es gelang ihnen, auf diesem Wege die Nitrophenylbrenztraubensäuren in beachtenswerter Ausbeute (bis zu 55 Proc. bei der Orthosäure) zu gewinnen. Reissert gibt an, daß die Reaktion immer unter gleichzeitiger spontaner Verseifung verlaufe. Er hat in der Tat das primäre Produkt, den Ester, nicht darstellen können. Dies lag aber nur an der Art und Weise seiner Aufarbeitung der Reaktionsmasse, zu der er wäßrige Säure hinzufügte.

Ein viel glatteres Ergebnis wird erzielt, wenn man als Kondensationsmittel Kaliumäthylat in absolut ätherisch-alkoholischer Lösung benutzt[3]). Aus der tiefdunkelroten Flüssigkeit scheiden sich etwa 80 Proc. der theoretischen Menge des *Kalium-o-nitro-phenyl-brenztraubensäureesters* aus. Diese Verbindung ist ebenfalls tief dunkelrot und man wird ihr wegen dieser Eigenschaft die Konstitution des Enolsalzes oder die eines chinoid gebauten Aci-nitrosalzes zuschreiben:

$$(NOOK):C_6H_4:CH.CO.COOC_2H_5.$$

Die wäßrige Lösung entfärbt sich beim Stehen über Goldgelb unter Verseifung der Estergruppe und Bildung des (farblosen) einfachen Salzes, das durch Alkaliüberschuß in das rote sekundäre Salz übergeführt wird.

Es ist gelungen, die beiden desmotropen Formen des o-Nitrophenylbrenztraubensäureesters zu isolieren.

(I) $O_2N.C_6H_4.CH_2.CO.COOC_2H_5$ — (II) $O_2N.C_6H_4.CH:C(OH).COOC_2H_5$.

[1]) B. 30, 1030 (1897).

[2]) B. 31, 387 (1898); vgl. auch F. Mayer und E. Alken, B. 55, 2282 (1922).

[3]) W. Wislicenus, Ber. 41, 3334, 3761, 4123 (1908); 42, 785 (1909) und 43, 1826 (1910).

Digitized by Google

Der farblose *Ketoester* (I) wird aus dem Kaliumsalz durch Ansäuern ohne besondere Vorsichtsmaßregel oder durch Eindampfen ätherischer Enollösungen bei gewöhnlichem Druck gewonnen. Der gelbe *Enolester* (II) dagegen entsteht durch Eintragen des Kaliumsalzes in eine ätherische Lösung von Schwefel- oder Salzsäure bei guter Kühlung und Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum. Beim Aufbewahren geht er allmählich vollständig in die Ketoform über.

Mit Natriumbisulfitlösung, Phenylhydrazin und Hydroxylamin setzen sich die Keto- und die Enolform unter Bildung der nämlichen Reaktionsprodukte um. Dagegen zeigen sich typische Unterschiede im Verhalten gegen Kupferacetat, Eisenchlorid und Brom; mit diesen 3 Enolreagenzien reagiert die Ketoform viel langsamer. Das Verhalten der Enolform gegen Brom wurde zu einer quantitativen Bestimmung des Enolgehaltes nach der Methode von K. H. Meyer herangezogen.[1]) In 2-proc. alkoholischer Lösung stellt sich bei Zimmertemperatur vor Ablauf von 15 Stunden ein Gleichgewicht ein, das bei einem Enolgehalt von etwa 20 Proc. liegt[2]); in Benzol erfolgt die gegenseitige Umwandlung wesentlich langsamer.

Die *Bromverbindung des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters*, $NO_2.C_6H_4.CHBr.CO.COOC_2H_5$ kann sowohl aus der Enolform als auch aus dem Kaliumsalz des Esters dargestellt werden. Beweisend für den Eintritt des Broms in β-Stellung zur Karbäthoxylgruppe ist die Tatsache, daß schon Natriumbisulfit eine Rückverwandlung in den nicht bromierten Ester herbeiführt.

Mit Ammoniak in Äther entsteht das Amid der o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Mit Pyridin tritt keine Farbänderung ein, jedoch wird die Enolform sehr rasch in die Ketoform umgelagert. Anilin, die 3 Toluidine und 1,3,4-Xylidin, dagegen auffallenderweise nicht β-Naphtylamin und auch nicht N-Methylanilin, reagieren mit dem Ester bei höherer Temperatur unter Wasseraustritt. Es bilden sich die Anile. Diese Formulierung ist der der tautomeren Anilino-Enole vorzuziehen, da

[1]) Diese Ann. 380, 212 (1911).

[2]) Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind in der Dissertation von E. Thoma (Tübingen 1922) niedergelegt.

Digitized by Google

die Einwirkung von Brom nicht zur Addition, sondern zum Eintritt in den Benzolkern führt[1]).

Die *Methylierung* des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters ergab bei der Verwendung von Dimethylsulfat — es wurde unter den verschiedenartigsten Bedingungen gearbeitet — stets das am Sauerstoff methylierte Derivat, den *o-Nitro-α-methoxyzimtsäureäthylester* $NO_2 . C_6H_4 . CH = C(OCH_3) . COOC_2H_5$ (III). Schon beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird unter Abspaltung der Methylgruppe die o-Nitrophenylbrenztraubensäure zurückgebildet. Kaliumpermanganat oxydiert in der Kälte zum o-Nitrobenzaldehyd. Alkyliert man das Kaliumsalz des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters mit Jodäthyl bzw. Jodmethyl in Benzol oder Aceton, so entsteht zu etwa 50 Proc. ebenfalls das Sauerstoffderivat. Daneben bildete sich bei Verwendung von Methyljodid, wie durch Phenylhydrazonbildung nachgewiesen wurde, das isomere C-Methylderivat. $NO_2 . C_6H_4 . CH(CH_3) . CO . COOC_2H_5$ (IV).

Bei einem Versuch, ausschließlich zum C-Methylderivat des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters durch Kondensation von o-Nitroäthylbenzol[2]) mit Oxalester zu gelangen, wurde keine Einwirkung beobachtet. Dies stimmt mit der Feststellung von Borsche[3]) überein, daß im Benzolkern nitrierte Phenyläthane geringere Reaktionsfähigkeit zeigen, als die entsprechenden Methane.

Die Benzoylierung und Acetylierung des Kaliumsalzes des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters führt zu den O-Derivaten. Beweis dafür ist die leichte Spaltbarkeit dieser Produkte durch Laugen.

Benzaldehyd reagiert mit dem Ester bei Gegenwart von Salzsäure oder Piperidin genau wie mit dem Oxalessigester[4]) unter Bildung des Laktons (V):

(V) $NO_2 . C_6H_4 . CH{-}CH . C_6H_5$ mit $\begin{matrix} | \\ CO{-}CO \end{matrix}\!>\!O$. (VI) $NO_2 . C_6H_4 . C(:NOH) . CO . COOC_2H_5$.

[1]) Vgl. Hantzsch, B. 23, 2773 (1890); 48, 1340 (1915).

[2]) Das schwer zugängliche o-Nitroäthylbenzol wurde erhalten durch Nitrierung von Äthylbenzol mit Acetylnitrat. (B. 40, 1163 [1907]), wobei in der Hauptsache das p-Nitroäthylbenzol entstand.

[3]) A. 386, 351 (1912).

[4]) W. Wislicenus, B. 26, 2145 (1893); vgl. auch M. H. Gault, Bl. XXXV, 1264 (1906).

Digitized by Google

Die entstandene Verbindung hat stark sauren Charakter. Daß ein Lakton vorliegt, geht unter anderem daraus hervor, daß die Substanz durch Alkohol und Salzsäure nicht verestert werden kann und daß Brom nicht addiert wird.

Reissert konnte bei der o-Nitrophenylbrenztraubensäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung von Kaliumnitrit beobachten; in der Siedehitze entstand in wäßriger Lösung o-Nitrobenzonitril. Dagegen wirkt auf den Ester Kaliumnitrit in Eisessig in der Kälte glatt unter Bildung von *o-Nitrophenyl-β-isonitroso-brenztraubensäureäthylester* (VI) ein.

In ähnlicher Weise entsteht aus Diazobenzol und dem Ester in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat ein hellgelbes Kupplungsprodukt, dem die Formel $C_{17}H_{15}O_5N_3$ zukommt, dessen Konstitution jedoch nicht aufgeklärt ist.

Versuche.

Kaliumsalz des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters.

Zu etwa 50 ccm Äther, der mit etwas über Natrium destilliertem Alkohol versetzt ist, gibt man unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit $^1/_3$ Mol von der Kruste befreites Kalium. Dazu läßt man langsam die 2—4 fache Menge ganz absoluten Alkohol zutropfen. Zur Auflösung des Kaliums erwärmt man zuletzt gelinde, dann versetzt man mit $^3/_4$ Liter absolutem Äther, kühlt durch Eis und fügt $^1/_3$ Mol. Oxalester hinzu. Das Kaliumaethylat löst sich. Nach $^1/_4$ Stunde läßt man $^1/_3$ Mol. o-Nitrotoluol zufließen; die Lösung färbt sich intensiv rot; es scheiden sich langsam tiefrote Kriställchen ab. Man läßt über Nacht stehen, saugt unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab und wäscht mit alkoholhaltigem, dann mit reinem Äther. Ausbeute 75—80 Proc. Das ätherische Filtrat enthielt o-Nitrotoluol und Oxalsäure.

0,4113 g des so erhaltenen Rohsalzes gaben 0,1404 g K_2SO_4.

$C_{11}H_{10}O_5NK$	Ber. K 14,2
	Gef. „ 15,7

Das Kaliumsalz ist im Exsikkator längere Zeit unverändert haltbar. Es kann aus reinem Aceton umkrystallisiert werden, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin.

Ketoform des Esters (I). Man gibt das Kaliumsalz zu einer Lösung von konz. Schwefelsäure oder Salzsäuregas in

Digitized by Google

Äther unter Kühlung, schüttelt mit Soda oder besser Natriumbikarbonatlösung, wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und verjagt den Äther: hellgelbes Öl, das bald erstarrt. Farblose prismatische glänzende Nädelchen oder derbe Prismen, Schmelzpunkt 46—47°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig. Schwer löslich in Ligroin. Eine frische alkoholische Lösung reagiert nicht mit Eisenchlorid, jedoch tritt langsam Grünfärbung auf.

0,2017 g Subst.: 0,4135 CO_2, 0,0876 g H_2O. — 0,2362 g Subst.: 11,5 ccm N (14,5°, 732 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N$	Ber. C 55,7	H 4,6	N 5,9
	Gef. „ 55,9	„ 4,85	„ 5,61.

Enolform des Esters (II). 15—20 g Kaliumsalz, möglichst gut zerrieben, werden zur Hälfte der berechneten Menge ätherischer Salzsäure oder 10-proc. ätherischer Schwefelsäure bei -17 bis -20° gegeben. Man schüttelt 3 Minuten in der Kältemischung; der Äther wird abgesaugt, der Niederschlag mit 10 ccm kaltem Äther ausgewaschen. Dann gibt man zum Filtrat 10 ccm Petroläther (Siedepunkt 50—60°) und dampft im Vakuum bei niederer Temperatur möglichst rasch auf etwa 20 ccm ein. Schwefelgelbe Kryställchen, die nach Absaugen mit kaltem ätherhaltigem, dann mit reinem Petroläther gewaschen werden. Ausbeute 3—4 g.

Das Enol wird ganz rein erhalten, wenn man das Präparat mit warmem Ligroin von den letzten Spuren Ketoform befreit. Schmelzpunkt 70—71° (unter vorherigem Erweichen). Mit Kupferacetatlösung gibt die Enolform Grünfärbung, während die Ketoform nicht reagiert. Mit Eisenchlorid liefert die Enolform sofort eine tiefdunkelgrüne, bei größerer Konzentration fast schwarze Färbung.

Aus beiden Formen entsteht mit Natriumbisulfitlösung die farblose Bisulfitverbindung. Sie ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Bisulfitlösung und zerfällt beim Erwärmen teilweise, wobei ein dunkles Öl ausfällt, das sich nach Reinigung als Ketoform erweist. Das Filtrat von dem Öl scheidet beim Erkalten zu Büscheln vereinigte, lanzettförmige Nädelchen der Bisulfitverbindung ab, die zwischen 105 und 155° erweichen und schmelzen und keine Eisenchloridreaktion geben. Durch Ansäuern und durch Behandeln mit Soda wird die Verbindung zerlegt; ihre Darstellung war oft für die Reinigung des Esters vorteilhaft.

Digitized by Google

o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon. Aus Ester und Phenylhydrazin durch dreistündiges Kochen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser in fast theoretischer Ausbeute. Aus Alkohol: gelbe filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 103,5°. In konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid zeigt das Phenylhydrazon die Bülowsche Reaktion: purpurrote Färbung.

0,1543 Subst.: 17,6 cc N (23,5°, 732 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 12,7 Gef. N. 12,88.

Oxim. Das Kaliumsalz wird mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat in verdünntem Alkohol zerrieben und einen Tag stehen gelassen. Dann wird mit Äther ausgezogen. Farblose Nädelchen, die bei 121—122° schmelzen (aus Alkohol umkrystallisiert). In Lauge farblos löslich.

0,1798 Subst.: 18,3 ccm N (18,5°, 729 mm).

$C_{11}H_{13}O_5N_2$ Ber. N 11,1 Gef. N 11,4.

o-Nitrophenyl-β-brombrenztraubensäureäthylester, $NO_2 . C_6H_4 . CHBr . CO . COOC_2H_5$.

3,7 g Enolform wurden mit 0,5 ccm Brom in Alkohol unter Kühlung versetzt. Aus der farblosen Lösung krystallisierten 3 g farblose Nädelchen.

Aus dem Kaliumsalz: in eine durch Kältemischung gekühlte ätherische Bromlösung wird unter Schütteln ein großer Überschuß von Kaliumsalz gegeben. Es fällt Kaliumbromid aus. Man versetzt mit Wasser. Aus der im Vakuum eingedampften trocknen ätherischen Lösung erhält man beim Anreiben mit Alkohol in fast theoretischer Ausbeute schneeweiße Kryställchen vom unscharfen Schmelzpunkt 76–82°. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Chloroform leicht löslich.

0,2208 g Subst.: 0,3433 g CO_2, 0,0889 g H_2O. — 0,2884 g Subst.: 10,6 ccm N (16,5°, 725 mm). — 0,4036 g Subst.: 0,2129 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_5NBr$	Ber. C 41,65	H 3,5	N 4,4	Br 25,2
	Gef. „ 42,4	„ 4,5	„ 4,1	„ 22,45.

Bisulfit spaltet das Brom heraus unter Rückbildung des Esters. Mit alkoholischem oder wäßrigem Alkali entsteht aus dem Bromprodukt neben braunen Ölen eine gegen Lauge indif-

Digitized by Google

ferente, farblose, aus Alkohol in Form von Nädelchen krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_6N_2Br$. Schmelzpunkt 121—122°. Die Konstitution dieses Körpers wurde nicht ermittelt. Versuche, das Bromierungsprodukt des Esters mit Natracetessigester umzusetzen, schlugen fehl.

o-Nitrophenylbrenztraubensäureamid, $NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CO . CO . NH_2$.

Eine ätherische Lösung des Esters wird mit einigen Tropfen Wasser versetzt. Man leitet dann Ammoniak ein, bis der zuerst ausfallende rote Niederschlag (wohl das Ammoniumenolat) fast weiß geworden ist. Dauer: 4 Tage. Aus Alkohol farblose Nadeln, Schmelzpunkt 165—166°. Schwer löslich in Äther; leichtlöslich in Eisessig unter Zersetzung; merklich löslich in heißem Wasser, Natriumbisulfit.

0,1861 g Subst: 21,8 ccm N (17°, 734 mm).

$C_9H_8O_4N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N. 13,3.

Anil des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters. 11,9 g Ester werden mit 4,6 g Anilin 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt das rote Öl durch Reiben. Aus Alkohol leuchtend rote Prismen vom Schmelzpunkt 92°; leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerlöslich in Ligroin. Beim langen Kochen mit Alkohol oder bei Behandlung mit Oxydationsmitteln tritt Isonitrilgeruch auf. Das Anil kann auch aus dem Kaliumsalz des Esters mit Anilinchlorhydrat erhalten werden.

0,2727 g Subst.: 21,4 ccm N (16°, 733 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 9,0 Gef. N. 8,94.

p-Toluidinderivat. Darstellung wie beim Anilin. Aus Alkohol dunkelrote glänzende Krystalle, die bei 90,5—91,5° schmelzen. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie beim Anil.

0,1970 g Subst.: 14,9 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,6 Gef. N. 8,5.

o-Toluidinderivat. Orangerote Kryställchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 77—78°.

0,2509 g Subst.: 19,8 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,6 Gef. N. 8,78.

Digitized by Google

m-Toluidinderivat. Orangerote Kryställchen vom Schmelzp. 138°.
0,4393 g Subst.: 32,6 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,6 Gef. N 8,4.

1,3,4-Xylidinderivat. Rote Kryställchen vom Schmelzp. 106,5—107°.
0,1718 g Subst.: 12,6 ccm N (15°, 724 mm).

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,28.

p-Bromanil. Dunkelrote Prismen vom Schmelzp. 136—137°.
Ätherische Salzsäure spaltet diese Ketimine in ihre Komponenten.

Bromierung des Anils.

9,9 g Anil werden in etwa 150 ccm Äther gelöst, durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt und mit 1,6 ccm Brom (2 Atome) in Chloroform versetzt. Ein weißer Niederschlag fällt aus, nach einiger Zeit spaltet sich Bromwasserstoff ab; die Lösung, welche durch die Bromzugabe verblaßt war, wird langsam röter; der Niederschlag verschmiert und färbt sich rötlich. Man läßt 1 Tag verschlossen stehen, versetzt mit trocknem Natriumcarbonat und überläßt das Gemisch 5 Tage sich selbst. Dann wird mit Wasser versetzt, die rote ätherische Schicht mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man fügt nun die Menge Ester hinzu, welche der aus der Natriumcarbonatlösung isolierten Menge o-Nitrophenylbrenztraubensäure entspricht. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierten 5,6 g dunkelrote Krystalle, die nach der Umkrystallisation sich *identisch mit dem p-Bromanil* erwiesen. Beim Aufarbeiten der Mutterlauge ergab sich ein dunkles Öl, aus dem sich durch Auskochen mit Alkohol noch 1,4 g p-Bromanil gewinnen ließen.

0,1932 g Subst.: 0,3674 g CO_2, 0,0727 g H_2O. — 0,2021 g Subst.: 0,3824 g CO_2, 0,0763 g H_2O. — 0,2786 g Subst.: 18,4 ccm N (21°, 728 mm). — 0,3108 g Subst.: 0,1485 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_4N_2Br$	Ber. C 52,2	H 3,9	N 7,16	Br 20,44
	Gef. „ 51,9, 51,9	„ 4,2, 4,2	„ 7,34	„ 20,34.

o-Nitrophenylbrenztraubensäure durch Verseifung des Äthylesters.

Man erhitzt den Ester mit der 6—10fachen Menge 10-proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, bis sich beim Erkalten keine öligen Beimengungen mehr im Niederschlag befinden (3 Tage). Schwach gelblich gefärbte bis farblose Blättchen, die man auch durch Einturbinieren des Esters in 50-proc. Schwefelsäure bei — 15° erhalten kann. Schmelzp. 121°. Veresterung mit Äthylalkohol liefert die reine Ketoform.

Digitized by Google

o-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylester.

Gelbe Nadeln, die unter Sintern von 65° an zwischen 83 und 87° schmelzen. Die Substanz gibt tiefdunkelgrüne Enolreaktion. Durch Behandeln mit Pyridin ließ sich hier die reine Ketoform nicht gewinnen.

0,1839 Subst.: 0,3619 g CO_2, 0,0713 g H_2O. — 0,2124 g Subst.: 12,0 ccm N (17,5°, 731 mm).

$C_{10}H_9O_5N$	Ber. C 53,8	H 4,0	N 6,3
	Gef. „ 53,69	„ 4,3	„ 6,39.

Der Methylester wird auch erhalten durch Kondensation von o-Nitrotoluol mit Oxalsäuremethylester. Man muß wegen der geringeren Löslichkeit des oxalsauren Methyls mehr Äther als beim Oxalsäureäthylester verwenden. Ausbeute an Kaliumsalz: 70 Proc. Ansäuern der Kaliumverbindung nach der beim Äthylester angegebenen Methode zur Gewinnung der Enolform lieferte schwefelgelbe Kryställchen. Schmelzp. 92—93,5° unter vorherigem Erweichen.

o-Nitro-α-methoxy-zimtsäure-äthylester (III).

Zu 33 g Kaliumsalz des Äthylesters gibt man 13 g reines Dimethylsulfat in etwa 40 ccm absol. Äther. Man schüttelt öfter durch. Nach 2—3 Wochen filtriert man, verjagt aus dem Filtrat den Äther; durch Anreiben scheiden sich 70 Proc. der Theorie des neuen Esters ab. Aus Alkohol schöne schillernde Schüppchen. Leichtlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, in Ligroin leichter löslich als der o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester. Schmelzp. 46—47°.

0,2847 g Subst.: 0,5954 g CO_2, 0,1332 g H_2O. — 0,2403 g Subst.: 12,5 ccm N (15,5°, 732 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$	C 57,3	H 5,1	N 5,6
	„ 57,1	„ 5,2	„ 5,9.

Die Methylierung des Kaliumsalzes in wäßriger Lösung, wobei der Überschuß des Dimethylsulfats mit verd. Ammoniak zerstört wurde, ergab gelbe, aus Benzol krystallisierbare Blättchen, die nach mehrfacher Reinigung zwischen 130 und 136° schmolzen. Die Analysen (C 56,8 und 56,9, H 4,35 und 4,16, N 6,48, 6,59) erlauben keinen Rückschluß auf die Zusammensetzung der Substanz. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali und durch darauffolgende Veresterung mit Methylalkohol entstand daraus der o Nitro-α-methoxyzimtsäuremethylester (vgl. S. 52).

Durch Säuren wird der o-Nitro-α-methoxyzimtsäureäthylester langsam in o-Nitrophenylbrenztraubensäure verwandelt. Auch das passive Verhalten gegen Phenylhydrazin deutet darauf hin, daß das Sauerstoffderivat vorliegt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton entstanden neben o-Nitrobenzoesäure o-Nitrobenzaldehyd, der durch Eigenschaften und Analyse seines Phenylhydrazons identifiziert wurde.

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf den o-Nitro-α-methoxy-zimtsäureäthylester.

5 g Ester wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und 1 ccm Brom in 20 ccm Chloroform unter Eiskühlung zugefügt. Man dunstet durch einen trockenen Luftstrom unter vermindertem Druck ein. Erhalten wurden 1,7 g farblose prismatische Kryställchen, die bei etwa 98° schmelzen, doch ist der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Die Analyse ergab, daß das Dibromid

$$NO_2.C_6H_4.CHBr—CBr(OCH_3)COOC_2H_5$$

vorliegt. Aus dem Filtrat wurden noch 2,6 g gewonnen; derbe Prismen aus Ligroin.

0,3155 g Subst.: 0,2808 g AgBr. — 0,2508 g Subst.: 0,2258 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5NBr_2$ Ber. Br 38,89 Gef. 37,9, 38,85.

Das *Monobromid* $NO_2.C_6N_4.CBr=C(OCH_3).COOC_2H_5$ entstand durch Übergießen des Dibromids mit Alkohol und gelindes Erwärmen bis zur Lösung. Nach dem teilweisen Abdunsten des Alkohols im Vakuum wurden farblose Prismen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 79 bis 80° schmolzen.

0,2365 g Subst.: 0,1279 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_5NBr$ Ber. Br 24,2 Gef. Br 23,0.

o-Nitro-α-methoxy-zimtsäure $NO_2.C_6N_4.CH=C(OCH_3).COOH$.

Die Verseifung des Äthylesters gelingt schlecht durch wäßrige Lauge, dagegen gut durch Kaliumalkoholat. Unter Erwärmung und Rotfärbung scheiden sich auf Zusatz von Äther farblose Kryställchen ab. Nach Absaugen und Auswaschen wird das erhaltene Kaliumsalz in Wasser gelöst. Durch Ansäuern fällt ein farbloser Niederschlag aus. Schmelzpunkt 160—161° (aus Benzol). Durch Ausäthern des Filtrats läßt sich noch etwas gewinnen, daneben wenig o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Die o-Nitro-α-methoxyzimtsäure gibt mit Lauge keine Rotfärbung, mit Eisenchlorid keine Reaktion.

0,1847 g Subst.: 0,3652 g CO_2, 0,0717 g H_2O.

$C_{10}H_9O_5N$ Ber. C 53,8 H 4,0

Gef. „ 53,9 „ 4,3.

Digitized by Google

o-Nitro-α-methoxy-zimtsäuremethylester. Aus der Säure durch 4stündiges Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Aus Ligroin farblose Nädelchen vom Schmelzp. 67,5—68°. Schwerlöslich in Alkohol, daher gut geeignet zur Isolierung und Erkennung der am Sauerstoff methylierten Derivate.

0,1596 g Subst.: 0,3254 CO_2, 0,0715 g H_2O.

$C_{11}H_{11}O_5N$	Ber. C 55,7		H 4,6
	Gef. „ 55,5		„ 4,5.

Der o-Nitro-α-methoxyzimtsäuremethylester entsteht ebenfalls durch Behandeln des o-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylesters mit Dimethylsulfat in Wasser.[1]) Daneben bildet sich auch hier ein gelbes, aus Benzol umkrystallisierbares Produkt, welches dem Körper unbekannter Konstitution beim Äthylester entspricht; es schmilzt ebenfalls sehr unscharf, bei 149° war alles geschmolzen (C 57,04, H 4,2, N 6,2).

o-Nitro-α-äthoxy-zimtsäuremethylester.

20 g Kaliumsalz des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters wurden mit 17 g Jodäthyl in 30 ccm Benzol 4 Tage gekocht; dann wurde vom Jodkali abfiltriert, das Benzol teilweise verjagt; man nimmt mit Äther auf und behandelt zweimal je 2 Tage mit 20 ccm Bisulfitlösung. Aus der ätherischen Lösung ließ sich ein dunkelbraunes zähes Öl isolieren, das mit Natriumalkoholatlösung verseift wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde durch Äther 0,7 g eines dünnflüssigen braunen Öles ausgezogen. Die alkalische Lösung wurde schwach angesäuert, mit einem Überschuß von Soda versetzt und nochmals durch Ausäthern von Schmieren befreit. Beim Ansäuern der Sodalösung fielen 3,6 g brauner Nädelchen aus, welche mit Methylalkohol verestert wurden. Aus Ligroin umkrystallisiert, zeigt der Methylester den Schmelzp. 49—50°.

0,1750 g Subst.: 0,3674 g CO_2, 0,0834 g H_2O. — 0,2159 g Subst.: 11,2 ccm N (13,5°, 726 mm).

$C_{12}H_{13}O_5N$	C 57,3	H 5,1	N 5,6
	„ 57,3	„ 5,3	„ 5,9.

o-Nitro-α-äthoxy-zimtsäure. 20 g Kaliumsalz, 17 g Jodäthyl, 20 g Aceton wurden 3 Stunden gekocht. Das Aceton wurde zum Teil verdampft, der Rückstand mit Äther versetzt und vom Jodkalium filtriert. Der Äther wurde mit Bisulfit wie oben behandelt. Im Äther blieben 11 g Öl, das beim Verseifen mit methylalkoholischem Kali o-Nitro-α-äthoxyzimtsäure lieferte. Aus Benzol fast farblose Nädelchen, die bei 146—147° schmelzen. — Aus dem Bisulfit wurden mit Soda und Äther 3 g gelbes Öl erhalten. Daraus entstanden durch Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol blaßgelbe Blättchen, die, aus Alkohol öfters umkrystallisiert, bei 102—103° schmolzen und *nicht* identisch mit dem Phenylhydrazon des o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters waren. Aus folgendem Versuch geht hervor, daß sie das Phenylhydrazon des o-Nitrophenyl-β-äthylbrenztraubensäureesters, also des C-Derivates, sind.

[1]) Vgl. S. 50.

Digitized by Google

o-Nitrophenyl-β-methyl-brenztraubensäureäthylesterphenylhydrazon $NO_2.C_6H_4.C(CH_3)H.C(:N.N.H.C_6H_5).COOC_2H_5$.

20 g Kaliumsalz, 16 g Jodmethyl und 20 g Aceton wurden 2 Stunden gekocht. Aufarbeitung wie beim vorigen Versuch. Aus dem Ätherauszug wurden 5,8 g Öl erhalten, wohl in der Hauptsache o-Nitro-α-methoxyzimtsäureäthylester, der über die Säure in den in Alkohol schwer löslichen Methylester verwandelt wurde. Die Bisulfitlösung ergab 7,7 g hellgelbes Öl, das auch hier nicht krystallisierte. Es wurde mit 3 g Phenylhydrazin und 15 ccm Alkohol gekocht. Dadurch entstanden 2 Phenylhydrazone, weiße prismatische Nädelchen und wenig gelbe Blättchen. Kochen mit Alkohol löste die gelben Blättchen, während ein Teil der Nadeln zurückblieb. Aus Alkohol: Schmelzp. 131,5—132,5°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die beim Stehen in leuchtendes Violett übergeht. Ausbeute 6,5 g.

0,1333 g Subst.: 0,3092 g CO_2, 0,0678 g H_2O. — 0,1540 g Subst.: 16,2 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{18}H_{19}O_4N_3$	Ber.	C 63,3	H 5,6	N 12,3
	Gef.	„ 63,3	„ 5,7	„ 12,16.

Die alkoholische Mutterlauge wurde teilweise eingedampft. Um die gelben Blättchen von den weißen Nadeln zu trennen, wurden die ersteren durch öfteres Umkrystallisieren aus derselben Mutterlauge in möglichst großen Krystallen gewonnen und dann durch Auslesen von den weißen Nädelchen getrennt. Schließlich wurde noch mehrmals umkrystallisiert. Schmelzpunkt der gelben Blättchen 136°, Ausbeute 1 g.

0,1030 g Subst.: 0,2416 g CO_2, 0,0546 g H_2O. — 0,1176 g Subst.: 11,9 ccm N (12,5°, 728 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N_3$	Ber.	C 64,2	H 5,9	N 11,8
	Gef.	„ 64,0	„ 5,9	„ 11,6.

Wahrscheinlich handelt es sich also um das Phenylhydrazon des β,β-Dimethyl-o-nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters.

O-Benzoylderivat des o-Nitro-phenyl-brenztraubensäureäthylesters, $NO_2.C_6H_4.CH=C(O.CO.C_6H_5).COOC_2H_5$.

Aus 7,6 g Benzoylchlorid, 30 g Kaliumsalz (fein zerrieben) in 40 ccm absol. Äther unter Kühlung. Man läßt längere Zeit stehen, filtriert von Chlorkalium, mischt den Äther mit verdünnter Lauge und Wasser. Aus dem Äther wurde ein hell-

Digitized by Google

gelbes Öl erhalten, das beim Anreiben mit Alkohol in der Kälte erstarrte. Ausbeute 18 g = 82 Proc. der Theorie. Aus Ligroin oder Alkohol tafelförmige Kryställchen vom Schmelzpunkt 46—47°. Reagiert nicht mit Eisenchlorid, Phenylhydrazin, Bisulfit. Permanganat in Aceton wird entfärbt.

0,4018 g Subst.: 15,4 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{18}H_{15}O_6N$ Ber. N 4,1 Gef. N 4,3.

Die Bildung des C-Benzoylderivates wurde nicht beobachtet. Ammoniak wirkt auf die Benzoylverbindung ein; als Endprodukte entstehen o-Nitro-phenyl-brenztraubensäure-amid und Benzamid.

O-Acetylderivat. 3,8 g Ester wurden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelbes Öl aus, das beim Verreiben mit Alkohol fast ganz erstarrte. Aus Benzol: Prismen vom Schmelzp. 95—96°. Gegen Lauge, Eisenchlorid, Ammoniak, Permanganat verhält sich die Verbindung wie das O-Benzoylderivat.

0,2026 g Subst.: 0,4144 g CO_2, 0,0836 g H_2O. — 0,3212 g Subst.: 14,6 ccm N (14,5°, 725 mm).

$C_{18}H_{13}O_6N$ Ber. C 55,9 H 4,7 N 5,0
Gef. „ 55,8 „ 4,6 „ 5,1.

Lakton der o-Nitrophenyl-β,β-oxybenzyl-brenztraubensäure (V).

14 g Ester werden mit 7,4 g Benzaldehyd versetzt, dann einige Tropfen Piperidin zugegeben, wodurch Rotfärbung eintritt. Nach 4 Tagen wird das hellrote Öl von den entstandenen Krystallen getrennt und letztere werden mit Benzol gewaschen. Erhalten wurden 11 g farblose Krystalle, die zum Teil mit Bicarbonatlösung behandelt, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Schmelzpunkt je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 165—175°. In diesem Rohprodukt liegt der Analyse nach ein Hydrat vor (C = 61,14, H = 3,7, N = 4,7). Beim Umkrystallisieren aus Benzol nimmt die Substanz 1 Mol Krystallbenzol auf (C = 71,03, H = 4,7, N = 3,6), das bei kurzem Erwärmen auf 100—110° wieder abgegeben wird. Schmelzpunkt jetzt 174—176°.

0,2997 g Subst.: 0,7072 g CO_2, 0,1023 g H_2O.

$C_{16}H_{11}O_5N$ Ber. C 64,7 H 3,7
Gef. „ 64,4 „ 3,8.

Die Substanz ist löslich in Soda. Eine Additionsfähigkeit von Brom in Chloroform ließ sich nicht feststellen. Mit konz. Schwefelsäure geben alle drei Substanzen allmählich Blaufärbung, mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine rostbraune Färbung.

Digitized by Google

o-Nitrophenyl-β-isonitroso-brenztraubensäure-äthylester (VI).

Man fügt zu 2 g Ketoform des Esters in 10 ccm Eisessig Kaliumnitrit im Überschuß. Nach 5 Minuten gießt man in Eiswasser und neutralisiert mit Bicarbonat. Das ausfallende Öl erstarrt und wird zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Farblose, tetraederähnliche Kryställchen, Schmelzp. 120,5—121,5° (Gasentwicklung). Die Verbindung löst sich in Lauge ohne Rotfärbung.

0,1522 g gaben 14,3 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{11}H_{10}O_6N_2$ Ber. N 10,5 Gef. N 10,6.

Diazobenzol und Ester.

5 g Anilinchlorhydrat, 3 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser werden mit Natriumnitrit diazotiert. 4,6 g Ester werden in 20 ccm Alkohol gelöst. Man gießt dazu die Diazolösung unter starker Kühlung bei Gegenwart von Natriumacetat. 5,4 g hellgelbe Kryställchen. Zersetzungspunkt etwa 100°. Leichtlöslich in Lauge unter schwacher Rotfärbung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine allmählich violett werdende Lösung. Ätherische Salzsäure spaltet nur in geringem Maße.

0,0990 g Subst.: 0,2168 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,1160 g Subst. 12,2 ccm N (17,5°, 721 mm).

$C_{17}H_{15}O_6N_3$ Ber. C 59,8 H 4,4 N 12,3
Gef. „ 59,7 „ 4,7 „ 12,4.

---

2. Kondensation von Oxalsäureester mit p-Nitrotoluol;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Fritz Schultz.*

Der von Reissert nicht beschriebene Äthylester der p-Nitrophenylbrenztraubensäure entsteht ähnlich wie der entsprechende o-Nitro-Ester durch Kondensation von p-Nitrotoluol mit Oxalester nach der Methode von W. Wislicenus, also in Gegenwart von Kaliumäthylat. Allerdings verläuft diese Umsetzung hier nicht so glatt wie in der Orthoreihe, sondern es bilden sich je nach den Reaktionsbedingungen durch Dehydrierung wechselnde Mengen zweikerniger Kondensationsprodukte des p-Nitrotoluols, nämlich p,p'-Dinitrostilben, daneben in geringerer Menge anscheinend sein Isomeres vom Schmelzpunkt 210—216° und das von Reissert bei der gleichen Re-

Digitized by Google

aktion beobachtete *p,p'-Dinitrodibenzyl.*[1]) Merkwürdig ist, daß Kalium- oder Natriumäthylat diese zweikernigen Kondensationsprodukte aus p-Nitrotoluol in Abwesenheit des Oxalesters nicht zu bilden vermögen; demnach ist der Oxalester irgendwie bei der Reaktion beteiligt. Beim Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre unter sorgfältigstem Ausschluß des Luftsauerstoffs entstanden nämlich diese Nebenprodukte in gleicher Weise und gleicher Menge. Eine weitere auffallende Tatsache ist, daß die zweikernigen Reaktionsprodukte nur bei Gegenwart des Oxalsäure*diäthyl*esters entstehen, dagegen bei der Verwendung des Dimethylesters der Oxalsäure nicht auftreten.[2])

Das zunächst entstehende Kaliumsalz des p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylesters ist wie das des o-Esters tiefrot, man darf ihm wohl auch hier die chinoide *aci*-Nitro-Formel zuerteilen. Es ist recht beständig; die wäßrige Lösung zeigt dieselben Erscheinungen wie in der Orthoreihe: Farbaufhellung der dunkelroten Lösung bis hellgelb; dabei entsteht schließlich das Kaliumsalz der p-Nitrophenylbrenztraubensäure.

Der freie p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester ist gelb gefärbt; er konnte im Gegensatz zur Orthoverbindung nicht in desmotropen Formen erhalten werden, auch nicht der Methylester. Die Enolreaktion mit Eisenchlorid ist sehr intensiv. Durch Bromtitration nach K. H. Meyer wurde ein Enolgehalt von 100 Proc. ermittelt, jedoch erschien es nicht ganz sicher, ob die hier angewandte indirekte Methode maßgebende Werte liefert.[3])

Die Reduktion des Äthylesters mit Zinn und Salzsäure führte zur *p-Amido-phenyl-milchsäure*

$$H_2N.C_6H_4.CH_2.CH(OH).COOH.$$[4])

Die Kohlenoxydspaltung des Esters hatte ebensowenig Erfolg wie beim Indenoxalester. — Brom wirkt auf Methyl- und Äthylester unter sofortiger Entfärbung und Bildung der bromierten Ester. Mit primären aromatischen Aminen entstehen Anile, mit Ortho-diaminen reagieren die Ester unter Chinoxalinbildung (I).

[1]) B. 30, 1048 (1897); vgl. auch die analoge Reaktion beim 1,4-Methylnitronaphthalin [F. Mayer u. T. Oppenheimer, B. 49, 2139 (1916)].

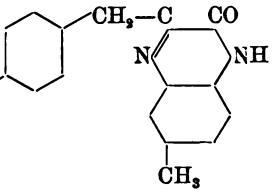
[2]) Vgl. dazu W. Wislicenus, B. 48, 618, 624 (1915).

[3]) Vgl. v. Auwers u. Jacobsen, A. 426, 161 (1922).

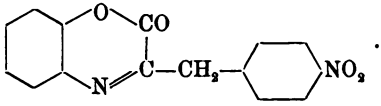
[4]) A. 219, 231 (1883).

Digitized by Google

(I)



(II)

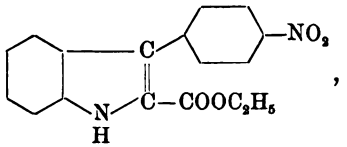


Die Substanz (I) ist farblos und löst sich in Säuren unter Gelbfärbung. — o-Amido-phenol reagiert ebenfalls mit dem p-Nitro-phenyl-brenztraubensäure-äthylester, wobei ein Oxazinderivat der Formel (II) gebildet wird.

Auffallend ist die intensiv rote Farbe des „Benzoxazins", denn die sonstigen Verbindungen dieser Art[1]) sind wie die Chinoxaline farblos.

Das Phenylhydrazon des Esters läßt sich sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak in das entsprechende *Indolderivat* (III):

(III)



überführen.

Die Alkylierungsversuche der Ester führten zu keinen eindeutigen Resultaten.[2])

Versuche.

p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester

$NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

39 g Kalium (1 Mol) werden in 115 g ganz absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther in einem Rundkolben, der mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, gelöst. Man versetzt unter Eiskühlung mit 146 g Oxalsäurediäthylester (1 Mol) und läßt $^1/_2$ Stunde stehen. Nun läßt man unter

[1]) z. B. β-Phenyl-benz-paroxazin, B. 23, 173 (1890).

[2]) Vgl. die Dissertation von Fr. Schultz (Tübingen 1922).

Digitized by Google

dauernder guter Kühlung und Rühren die ätherische Lösung von 68,5 g p-Nitrotoluol ($^1/_2$ Mol) langsam zutropfen. Die Mischung färbt sich dunkelrot und nach einiger Zeit beginnt sich ein fester Körper auszuscheiden. Man läßt über Nacht stehen und saugt dann ab. Man kann die Kaliumverbindung, welche im reinen Zustande feine rote Nadeln bildet, aus Alkohol oder Aceton durch kurzes Kochen umkrystallisieren.

Zur Gewinnung des freien Esters zersetzt man das Rohprodukt im Scheidetrichter mit 20-proc. Schwefelsäure und äthert aus. Dabei geht noch ein Teil des gebildeten Dinitrodibenzyls mit in den Äther. Man saugt zunächst ab und krystallisiert das p,p-Dinitrostilben aus Eisessig oder Nitrobenzol um. Gelbliche, etwas filzige Nädelchen vom Schmelzp. 280 bis 285°.

Ber.	C 62,22	H 3,73	N 10,37
Gef.	„ 62,32	„ 4,01	„ 10,39.

Da das im Äther mitgelöste p,p-Dinitrodibenzyl wesentlich schwerer löslich ist, als der p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester, krystallisiert es zuerst in den charakteristischen gelben langen Nadeln vom Schmelzp. 178° aus.

Ber. C 61,74, H 4,44 Gef. C 62,03, H 4,65.

Aus der ätherischen Lösung erhielt man dann die Enolform des Esters in intensiv gelben, rechteckigen Prismen vom Schmelzp. 106°, die Ausbeute beträgt 50—60 Proc. (auf Nitrotoluol berechnet). Der Ester färbt sich am Licht langsam dunkel. Er ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. In Alkalien löst er sich mit tiefroter Farbe; Mineralsäuren scheiden ihn wieder ab. Eisenchloridreaktion in verdünnter alkoholischer Lösung: bräunlichgrün, in konzentrierter Lösung fast schwarz.

0,2043 g Subst.: 0,4198 g CO_2, 0,0917 g H_2O. — 0,2080 g Subst.: 11,4 ccm N (18°, 721,5 mm).

$C_{11}H_{11}O_5N$	Ber.	C 55,69	H 4,67	N 5,90
	Gef.	„ 56,06	„ 5,02	„ 6,10.

p-Nitrophenylbrenztraubensäure, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.COOH$.

Aus dem Ester durch Kochen mit 50-proc. Schwefelsäure. Ausbeute quantitativ, Schmelzp. 194°. Ein Pyridinsalz entsteht durch Umkrystallisieren aus Pyridin: filzige, gelblichgrüne Nadeln vom Schmelzp. 150°; in Soda mit roter Farbe löslich.

0,1203 g Subst.: 10,2 ccm N (9°, 724 mm).

$C_{14}H_{12}O_5N_2$ Ber. N 9,72 Gef. N 9,57.

Digitized by Google

p-Amidophenyl-milchsäure, $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(OH).COOH$.

10 g Ester wurden unter Rühren bei Wasserbadtemperatur mit 50 g Zinn und 80 g konz. Salzsäure 3 Stunden lang reduziert. Die farblose Lösung wird auf 1 Liter verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand löst sich anfangs in konz. Natriumacetatlösung, dann scheiden sich grauweiße Krystalle ab (78,5 Proc. d. Th.), die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Feine weiße Lanzetten, teilweise kuglig zusammengewachsen, Schmelzp. 188°.

0,1542 g Subst.: 10,4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_9H_{11}O_3N$ Ber. N 7,74 Gef. N 7,61.

Phenylhydrazon des Esters. Aus molekularen Mengen Ester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung durch kurzes Kochen. Gelblichgrüne rechteckige Prismen; aus Alkohol umzukrystallisieren. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. Schmelzp. 113° unter Sintern ab 105°. Mit *konz.* Schwefelsäure und Eisenchlorid: intensiv rotviolette Färbung.

0,2248 g Subst.: 25,6 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 12,84 Gef. N 12,85.

3-(p-Nitrophenyl)-indol-2-carbonsäureäthylester (*III*).

Man löst das Phenylhydrazon in der Hitze in 15-proc. alkoholischer Schwefelsäure. Bald trübt sich die Lösung und nach weiterem Kochen entsteht ein gelber Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol; etwas leichter löslich in Aceton. Aus Pyridin kleine, gelbe, rechteckige Täfelchen vom Schmelzp. 216°. Ausbeute sehr gut.

0,1204 g Subst.: 0,2894 g CO_2, 0,0492 g H_2O. — 0,1276 g Subst.: 10,0 ccm N (11°, 731 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 65,79	H 4,54	N 9,03
	Gef.	„ 65,57	„ 4,57	„ 8,89.

Anil des Esters. Durch Erhitzen molekularer Mengen Anilin und Ester ohne Lösungsmittel auf 140°, bis die Wasserabspaltung beendet ist. Aus Alkohol–Äther orangerote rechteckige Täfelchen vom Schmelzp. 76° (nach vorherigem Sintern). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; etwas schwerer löslich in Äther. Ausbeute etwa 90 Proc. d. Th.

0,2151 g Subst.: 0,5144 g CO_2, 0,1025 g H_2O. — 0,2020 g Subst.: 16,1 ccm N (16°, 731,5 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2$	Ber.	C 64,95	H 5,13	N 8,92
	Gef.	„ 65,24	„ 5,33	„ 9,06.

Digitized by Google

o-Toluidinderivat. Darstellung wie beim Anil bei 110—115°. Aus Alkohol orangegelbe filzige Nädelchen vom Schmelzp. 85°. Löslichkeitsverhältnisse etwa wie beim Anil.

0,1770 g Subst.: 13,8 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,78.

p-Toluidinderivat. Aus Alkohol scharlachrote rechteckige Prismen vom Schmelzp. 97°.

0,2114 g Subst.: 16,4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,73.

α-Naphthylaminderivat. Orangerote Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 113°. Ausbeute und Löslichkeit wie beim Anil.

0,1004 g Subst.: 7,00 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,85.

β-Naphthylaminderivat. Aus Alkohol tief scharlachrote rechteckige Täfelchen vom Schmelzp. 137°.

0,1495 g Subst.: 10,2 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,70.

Anthranilsäurederivat. Reaktionstemperatur 145—155°. Aus Alkohol-Äther gelbe etwas filzige Nädelchen vom Schmelzp. 194°. Löslich in Soda mit dunkelroter Farbe. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin.

3,602 mg Subst.: 7,950 mg CO_2, 1,50 mg H_2O. — 3,376 mg Subst.: 0,230 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{18}H_{16}O_6N_2$	Ber. C 60,66	H 4,52	N 7,86
	Gef. „ 60,21	„ 4,66	„ 7,77.

6-Oxy-7(p-nitrobenzyl)-2-methyl-chinoxalin (I).

Molekulare Mengen p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester und 1,3,4-Toluylendiamin werden je in möglichst wenig Eisessig heiß gelöst und zusammengegeben. Beim Kochen färbt sich die Lösung erst dunkler, wird aber bald hellgelb. Ein weißer Niederschlag von filzigen Nädelchen scheidet sich ab. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter löslich in Eisessig mit gelblicher Farbe. Nicht zu verdünnte Mineralsäuren lösen, ebenfalls mit gelber Farbe. Schmelzp. 270°. Ausbeute 80—85 Proc. d. Th.

0,1370 g Subst.: 0,3255 g CO_2, 0,0564 g H_2O. — 0,1358 g Subst.: 17,2 ccm N (16°, 725,5 mm).

$C_{16}H_{10}O_3N_2$	Ber. C 65,07	H 4,43	N 14,24
	Gef. „ 64,81	„ 4,60	„ —, 14,24.

Im Wasser und wäßrigen Alkali ist die Substanz sehr schwer löslich, alkoholisches Kali löst leicht mit tiefvioletter Farbe.

Digitized by Google

6-Keto-7(-p-nitrobenzyl)-benz-oxazin (II).

2,4 g p-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester werden mit 1,1 g o-Amidophenol in einem Glasröhrchen ohne Lösungsmittel zusammen im Schwefelsäurebad erhitzt. Reaktion bei 150—160° (Dunkelrotfärbung). Den nach dem Erkalten erhaltenen roten Krystallbrei krystallisiert man aus Pyridin um. Dunkelrote rechteckige Prismen vom Schmelzp. 192°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Ausbeute 80 Proz. d. Th.

0,1168 g Subst.: 0,2748 g CO_2, 0,0418 g H_2O. — 0,1163 g Subst. 10,8 ccm N (23°, 718 mm).

$C_{15}H_{10}O_4N_2$	Ber. C 63,83	H 3,57	N 9,93
	Gef. „ 64,18	„ 4,00	„ 10,12.

p-Nitrophenyl-brenztraubensäuremethylester, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CO.COOCH_3$.

1 Mol Kalium wird in $2^1/_2$ Molen absolutem Methylalkohol unter Zusatz von absolutem Äther gelöst. Man gibt dazu die ätherische Lösung von 1 Mol Oxalsäuredimethylester. Nach etwa einer halben Stunde fügt man in einzelnen Portionen unter Umschütteln die ätherische Lösung von 1 Mol p-Nitrotoluol hinzu und erwärmt schließlich $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach 24 Stunden saugt man den rotvioletten Niederschlag ab und wäscht mit absolutem Äther gut nach. Das Kaliumsalz des p-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylesters ist in Methylalkohol und Aceton ziemlich leicht löslich und kann daraus umkrystallisiert werden: rotviolette, feine Nädelchen. Wegen der Schwerlöslichkeit des p-Nitrophenylbrenztraubensäuremethylesters in Äther zersetzt man das Kaliumsalz am besten nur mit verdünnter Schwefelsäure, ohne Äther und saugt den in Freiheit gesetzten Ester sofort ab. Ausbeute 40—45 Proc. d. Th. Der Ester bildet gelbe abgeschrägte Pyramiden von Schmelzp. 149°. Er gleicht in seinen Eigenschaften durchaus dem Äthylester, ist aber schwerer löslich als dieser. — Man krystallisiert ihn am besten aus Methylalkohol-Aceton um.

0,1785 g Subst.: 0,3530 g CO_2, 0,0689 g H_2O. — 0,2012 g Subst.: 10,6 ccm N (16,5, 724,5 mm).

$C_{10}H_9O_5N$	Ber. C 53,81	H 4,06	N 6,27
	Gef. „ 53,95	„ 4,31	—
	—	—	„ 5,92.

Der p-Nitrophenyl-β-brom-brenztraubensäuremethylester, der durch Bromierung in Chloroform entsteht, ist durch Umkrystallisation aus Äther in Krystallen vom Schmelzp. 114—115° erhalten worden. Nach den Analysen, die an Kohlenstoff 2—3, an Brom 2—2,5 Proc. zu wenig ergaben, ist die Substanz nicht rein.

Oxim. Man schüttelt die rote Kaliumverbindung des Esters mit einem kleinen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol in

Digitized by Google

der Kälte. Die rote Farbe verschwindet sofort und Chlorkalium scheidet sich aus. Nach Verdunsten des Alkohols krystallisiert aus der gelblichen Lösung das Oxim in schwach gelblich gefärbten rechteckigen Stäbchen aus, die teilweise büschelförmig zusammengewachsen sind. Aus Benzol umkrystallisiert: Schmelzp. 172—173°. Leichtlöslich in Äther, Aceton, Alkohol. Gibt keine Eisenchloridreaktion.

4,226 mg Subst.: 7,770 mg CO_2, 1,56 mg H_2O. — 2,580 mg Subst.: 0,258 ccm N (16,5°, 735 mm).

$C_{10}H_{10}O_5N_2$	Ber. C 50,42	H 4,23	N 11,76
	Gef. „ 50,16	„ 4,13	„ 11,40

Phenylhydrazon. Darstellung wie beim Phenylhydrazon des Äthylesters. Geblich-grüne Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den unscharfen Schmelzp. 136—145° zeigen.

3,810 mg Subst.: 8,510 mg CO_2, 1,55 mg H_2O. — 3,166 mg Subst.: 0,368 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N_3$	Ber. C 61,33	H 4,82	N 13,42
	Gef. „ 60,93	„ 4,55	„ 13,30.

---

3. Kondensation von Oxalsäure-äthylester mit 1-Nitro-2-methyl-naphthalin;

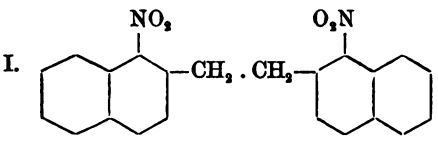
von *Wilhelm Wislicenus* † und *Eugen Mundinger.*

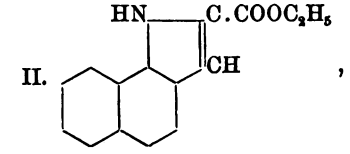
F. Mayer und T. Oppenheimer haben das von Reissert beim o- und p-Nitrotoluol angewandte Kondensationsverfahren mit Oxalester auf das 2-Methyl-1-nitro-naphthalin und das 1-Methyl-4-nitro-naphthalin übertragen.[1]) Bei der 2,1-Verbindung erhielten sie nur das normale Kondensationsprodukt, die 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure, während bei der 1,4-Verbindung das 4,4'-Di(nitro-naphthyl)-1,1'-äthan entstand. Wenn man nun das 1-Nitro-2-methyl-naphthalin in alkoholisch-ätherischer *Kaliumäthylatlösung* mit Oxalsäureäthylester kondensiert, so entsteht in guter Ausbeute die tiefrote Kaliumverbindung des 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure-äthylesters, welcher man wohl auch hier wie bei den analogen Benzolderivaten die *aci*-Nitro-Formel zuschreiben darf. Arbeitet man jedoch mit der doppelten Menge Kaliumäthylat, so tritt fast ausschließlich Ver-

[1]) B. 49, 2137 (1917).

Digitized by Google

kettung zweier Naphthalinkerne unter Bildung des 1,1'-Di-(nitronaphthyl)-2,2'-äthans (I)





ein, während ein kleiner Überschuß an Oxalester die Bildung des Äthanderivates wieder zurückdrängt.[1])

Aus dem Kaliumsalz wurde durch Ansäuern der freie Ester in Gestalt hellgelber Nadeln, aber nicht in einheitlicher Form erhalten. Die Eigenschaften des Produktes deuteten an, daß ein Gemenge von Keto- und Enolform vorliege.

Es gelang auch, die *Ketoform* durch Zerlegung der Bisulfitverbindung des Esters durch Wasser oder verdünnte Salzsäure zu isolieren. So wurde eine *farblose* Substanz gewonnen, die bei 84° schmolz und die Eisenchloridreaktion erst nach einiger Zeit gab. Die Ketoform lagert sich durch Erwärmen oder mehrtägiges Stehen in Alkohol wieder leicht in die ursprüngliche, nicht einheitliche gelbe Form um. Auch die *gelbe Enolform* konnte, wenigstens in ziemlich reinem Zustand gefaßt werden und zwar durch Ansäuern der ätherischen Suspension der Kaliumverbindung mit konz. Schwefelsäure nach der im experimentellen Teil beschriebenen Arbeitsweise. Der Schmelzpunkt der Enolform liegt meist bei 126°; die höchste beobachtete Schmelztemperatur war 135°. Die Eisenchloridreaktion ist noch intensiver als beim primären Produkt.

Die Ketoform löst sich anfangs farblos in Alkohol, nimmt aber bald den gelbgrünen Ton des Isomeren an, ein Zeichen, daß eine Umlagerung eintritt. Sie führt zu einem Gleichgewicht, das in 48 Stunden von beiden Seiten her erreicht ist und nach der Brommethode von K. H. Meyer vom Enol aus bei 58,9 Proc., vom Keton aus bei 57,5 Proc. Enol liegend gefunden wurde. Die Geschwindigkeit der Einstellung gab für die beiden reinen

[1]) Im Gegensatz hierzu brauchen Wislicenus und Schultz einen Überschuß sowohl an Oxalester, wie an Kaliumäthylat, um bei der Bildung des p-Nitrophenyl-brenztraubensäure-äthylesters die analogen Nebenreaktionen auszuschalten (vgl. S. 57).

Digitized by Google

Formen keine stimmenden Werte (für das Enol 90—93 Proc., für das Keton 41,6 Proc. Enol[1]).

Mit Benzoylchlorid und Dimethylsulfat entstehen aus dem Ester bzw. seiner Kaliumverbindung die entsprechenden O-Derivate, welche Brom addieren, Kaliumpermanganatlösung entfärben und keine Eisenchloridreaktion mehr geben. Auch gegen Ammoniak, Anilin und o-Aminophenol verhält sich der 1-Nitronaphthalin-2-brenztraubensäure-äthylester ganz analog den beiden voranstehend behandelten Nitro-phenylbrenztraubensäureestern.

Die Einwirkung von Phenyl-isocyanat ergab ein zersetzliches gelbes Anlagerungsprodukt von Schmelzp. 150°, welches keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte.

Bei der *Reduktion* des Esters entstand der farblose α-Naphtindol-2-carbonsäureäthylester (II S. 63), welcher von Schlieper[2]) auf anderem Wege zuerst dargestellt worden ist.

Versuche.

1-Nitronaphthalin-2-brenztraubensäureäthylester.

Man bereitet sich aus 50 ccm ganz absolutem Alkohol und 12,5 g Kalium in üblicher Weise Kaliumäthylat und läßt allmählich 50 ccm absolutem Äther zufließen. Dann gibt man unter Eiskühlung 60—70 g frisch destillierten Oxalester hinzu. Nach einer Viertelstunde versetzt man unter Umschütteln langsam mit 60 g 2-Methyl-1-nitro-naphthalin[3]), welches in absol. Äther gelöst ist. Die Lösung färbt sich sofort lebhaft rot. Nach Stehen über Nacht saugt man unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab. Aus dem Filtrat fällt beim Stehen ebenfalls noch rotes Kaliumsalz aus. Gesamtausbeute 89 g, das sind unter Abzug des nicht kondensierten Nitromethylnaphthalins, das beim Aufarbeiten des Filtrats gefunden wird, 86,5 Proc. d. Th.

Durch Zerlegung der in Äther suspendierten Kaliumverbindung mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure

---

[1]) Durch sehr rasches Arbeiten unter Kühlung könnte der Enolgehalt einer frischen Ketonlösung wohl erheblich tiefer gefunden werden.

[2]) A. **239**, 232 (1897).

[3]) Dargestellt nach Schulze, B. **17**, 844 (1884). Die Methode von Lesser [A. 403, 31 (1914)] liefert zwar bessere Ausbeuten, ist aber viel umständlicher, als das alte Verfahren.

Digitized by Google

erhält man den freien Ester (12 g aus 15 g Kaliumverbindung). Aus Alkohol oder besser aus Ligroin (Siedep. 70—140°) krystallisiert der Ester in schönen gelben Nadeln, die im allgemeinen bei 102° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen sind. Enolreaktion mit Eisenchlorid: intensiv braungelb.

0,1178 g Subst.: 0,2713 g CO_2, 0,0523 g H_2O. — 0,1100 g Subst.: 5,2 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N$	Ber. C 62,71	H 4,53	N 4,89
	Gef. „ 62,76	„ 4,96	„ 5,20.

Kupferverbindung des Esters: Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Esters mit der berechneten Menge wäßriger Kupferacetatlösung. Brauner Niederschlag, der mit Benzol, Alkohol und Äther ausgewaschen wird und dann bei 182° schmilzt. Die Verbindung konnte nicht krystallin erhalten werden; sie verfärbt sich nach einiger Zeit.

1,6495 g Subst.: 0,2050 g CuO.

$C_{30}H_{24}O_{10}N_2Cu$ Ber. Cu 10,00 Gef. 9,90.

Die *1-Nitro-naphthalin-2-brenztraubensäure*[1]) gewinnt man aus dem Kaliumsalz des Esters durch 24stündiges Stehenlassen mit Wasser und darauffolgendes Ansäuern, oder durch Erwärmen des Esters mit alkoholischer Kalilauge und Zerlegen des so gebildeten Kaliumsalzes der Säure mit Mineralsäuren

Die Umwandlung des 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäureäthylesters in die von Mayer und Oppenheimer beschriebene *1-Nitro-naphthalin-2-essigsäure*[2]) erfolgt am besten durch die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge und 15-proc. Wasserstoffsuperoxyd. Der Schmelzpunkt wurde nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 209° gefunden. Die Verbindung löst sich in überschüssiger Kalilauge mit tiefroter Farbe.

1,1′-Di(nitro-naphthyl)-2,2′-äthan (I). Man kondensiert Nitromethylnaphtalin mit Oxalester in Gegenwart eines Überschusses an Kaliumäthylat (doppelte Menge). Es entsteht eine braune, äther- und wasserunlösliche Verbindung in sehr guter Ausbeute. Aus Chlorbenzol krystallisiert die Substanz in braungelben, länglichen Prismen vom Schmelzp. 251°, welche in Säuren und Alkalien unlöslich sind.

0,1177 g Subst.: 0,3063 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 0,2220 g Subst.: 14,45 ccm N (20,5°, 737 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$	Ber. C 70,96	H 4,30	N 7,52
	Gef. „ 70,99	„ 4,48	„ 7,34.

[1]) Mayer und Oppenheimer, B. 49, 2137 (1917).
[2]) B. 49, 2141 (1917).

Digitized by Google

Ketoform des Esters. 10 g gewöhnlicher Ester werden in Alkohol gelöst und mit 4 g Natriumbisulfit versetzt. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag vom Schmelzp. 130—140° ab (13 g); man krystallisiert die so erhaltene *Bisulfitverbindung* aus Alkohol um und erhält lange gelbe Nadeln.

0,2403 g Subst.: 0,3980 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{14}O_8NNaS$ Ber. Na 5,88 Gef. Na 5,37.

Man zerlegt durch Erwärmen mit Wasser auf 50—65°, so lange, bis die gelbe Farbe der Bisulfitverbindung verschwunden ist und helle Flocken in der Flüssigkeit auftreten. Dann saugt man sofort ab, um eine Rückbildung der Bisulfitverbindung zu umgehen und löst den Filterrückstand durch *kurzes* Erwärmen in hochsiedendem Ligroin. Beim Erkalten fallen dann schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 84° aus. Die Eisenchloridreaktion, welche sich bei dem gewöhnlichen gelben Ester augenblicklich zeigt, läßt bei der reinen Ketoform einige Zeit auf sich warten. Am deutlichsten ist der Unterschied der Eisenchloridreaktionen in gekühlter Alkohollösung.

0,1045 g Subst: 0,2401 g CO_2, 0,0441 g H_2O. — 0,2335 g Subst.: 10,25 ccm N (22°, 733,5 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N$	Ber. C 62,71	H 4,53	N 4,89
	Gef. „ 62,68	„ 4,72	„ 4,90.

Enolform des Esters. Zu 10 g Kaliumverbindung in 50 ccm trocknem Äther gibt man unter Eiskühlung und Umschütteln so lange tropfenweise konz. Schwefelsäure, bis die rote Farbe der Kaliumverbindung verschwunden ist. Man trennt von dem gebildeten Kaliumsulfat, setzt 10 ccm Petroläther zu und saugt nun Äther und Petroläther an der Wasserstrahlpumpe ab. Es fallen gelbe Krystalle aus, die sich bei längerem Liegen an der Luft oberflächlich bräunen; sie zeigen in ganz reinem Zustand den Schmelzp. 135°. Zur Analyse wurden sie nochmals in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt; der Schmelzpunkt lag dann bei 132°. Versucht man unter Erwärmen umzukrystallisieren, so beobachtet man ein Sinken des Schmelzpunkts bis 102°.

0,1731 g Subst.: 0,3960 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{15}H_{13}O_5N$ Ber. C 62,71 H 4,53, Gef. C 62,42 H 4,73.

Digitized by Google

Additionsprodukt von Methylalkohol. Erhalten durch Lösen des gewöhnlichen gelben Esters in Methylalkohol in der Wärme. Es scheiden sich beim Erkalten oktaederförmige, bräunliche Krystalle aus, die bei 76° schmelzen. Die Eisenchloridreaktion zeigt sich in äthylalkoholischer oder Acetonlösung erst nach einiger Zeit. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sich Methylalkohol ab; der Rückstand gibt sofort Eisenchloridreaktion und besitzt den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Esters. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Formyl-phenylessigsäure-methylester vor.[1])

0,9355 g Subst. verloren ½ Stunde auf 85° erwärmt 0,0930 g Subst. an Gewicht.

CH_3OH Ber. 10,03 Gef. 9,94.

Benzoylverbindung. Dargestellt aus berechneten Mengen Ester und Benzoylchlorid in Pyridin. Nach einigen Minuten wurde durch Zusatz von etwas Wasser ein rasch erstarrendes Öl gefällt, welches aus Alkohol in gelben, anscheinend tetragonalen Prismen vom Schmelzp. 107° krystallisierte.

0,1283 g Subst.: 0,3160 g CO_2, 0,0515 g H_2O. — 0,2538 g Subst.: 8,35 ccm N (21,5°, 736,5 mm).

$C_{22}H_{17}O_6N$	Ber. C 67,51	H 4,34	N 3,60
	Gef. „ 67,21	„ 4,48	„ 3,69.

O-Methylderivat. Zur roten Lösung von 3,5g Kaliumsalz in Aceton setzt man unter Umschütteln so lange Dimethylsulfat, bis die Farbe nach gelb umschlägt. Auf Zugabe von Wasser fallen gelbe Krystalle aus, welche nach sorgfältigem Auswaschen mit Alkohol keine Eisenchloridreaktion mehr zeigen. Aus Alkohol umkrystallisiert schmelzen sie bei 114—115°. Ausbeute 2 g. Die perlmutterglänzenden Prismen entfärben in alkoholischer Lösung Kaliumpermanganatlösung.

0,1698 g Subst.: 0,3986 g CO_2, 0,0815 g H_2O. — 0,2400 g Subst.: 10,05 N (20,5°, 742 mm).

$C_{16}H_{15}O_5N$	Ber. C 63,78	H 5,00	N 4,65
	Gef. „ 63,97	„ 5,36	„ 4,75.

Die bei der Verseifung des methylierten Esters entstehende Säure schmilzt bei 178° und zeigt keine Eisenchloridreaktion.

Anil. Durch Zusammenschmelzen des Esters mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin bei 120—130°. Aus Alkohol krystallisiert das Anil in gelben, anscheinend hexa-

[1]) W. Wislicenus A. 413, 215 (1917).

Digitized by Google

gonalen Prismen, die bei 116—117° schmelzen und in alkoholischer Lösung sofort Brom addieren.

0,1050 g Subst.: 6,5 ccm N (25°, 738 mm).

$C_{21}H_{16}O_4N_2$ Ber. N 7,68 Gef. N 7,89.

6-Keto-7-[(1'nitro-naphthyl-2')-methyl]-benz-oxazin.[1])

3 g Ester wurden mit 1 g o-Amido-phenol auf 100—110° erhitzt. Es trat lebhafte Abspaltung von Alkohol ein, welche nach etwa 1 Stunde beendet war. Die braunschwarze Masse wurde mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Kurze vierseitige, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 179°.

0,1382 g Subst.: 0,3467 g CO_2, 0,045[1] g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_4N_2$ Ber. C 68,67 H 3,61; Gef. C 68,44 H 3,71.

α-Naphthindol-carbonsäure-äthylester (II).

1 g 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäureäthylester wird in 35 ccm Alkohol gelöst; man erhitzt zum Sieden und setzt dann 15 ccm konz. Salzsäure und etwa 10—15 g Zinkamalgam zu. Die Reaktion verläuft ohne weitere Erwärmung sehr stürmisch. Nach etwa $^1/_2$ Stunde scheiden sich weiße Krystallnadeln ab die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 173—174°[2]) schmelzen. Durch Kochen mit Alkali wurde die zugehörige Säure[3]) vom Schmelzp. 213° erhalten.

0,1224 g Ester: 0,3351 g CO_2, 0,0593 g H_2O. — 0,1662 g Ester 8,95 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N$	Ber. C 75 31	H 5,44	N 5,85
	Gef. „ 74,69	„ 5,42	„ 6,08.

0,0047 g Subst., 0,0542 g Campher. Schmelzpunktsdepression 15°.

Ber. M 239 Gef. M 231.

---

[1]) Entsprechend Formel II auf S. 57.

[2]) Schlieper, A. 239, 233 (1887) gibt den Schmelzpunkt zu 170° an.

[3]) Mayer u. Oppenheimer, B. 51, 1243 (1919).

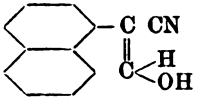
Digitized by Google

IV. Über Kondensationen in der Reihe der Arylacetonitrile.

1. Über Formyl(naphthyl-1)-acetonitril, Formyl(naphthyl-1)-essigsäureäthylester und (Naphthyl-1)-oxalessigester;

von *Wilhelm Wislicenus* †, *Georg Butterfaß* und *Gerhard Koken.*

W. Wislicenus und Elvert[1]) haben gefunden, daß die Isomerieverhältnisse beim *Formyl(naphthyl-1)-essigsäureäthylester* dieselben sind, wie beim Formylphenylessigester. Das durch Kondensation des *Naphthyl-1-acetonitrils* mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Kaliumäthylat erhaltene *Formyl(naphthyl-1)-acetonitril* ließ sich im Gegensatz zum Formyl(naphthyl-1)-essigester nicht in desmotropen Formen gewinnen. Die nämliche

I. 

Tatsache hat W. Wislicenus[2]) für das Formylbenzylcyanid festgestellt. Da das Naphthalinderivat nach dem Titrationsverfahren von K. H. Meyer die theoretische Menge Brom aufnimmt, kommt ihm zweifellos die oben wiedergegebene Enolkonstitution (I) zu.

Anilin setzt sich mit dem Oxymethylen-naphthyl-acetonitril unter Bildung des *Anilids* um. Ob dem *Oxim des Oxymethylen-(naphthyl-1-)acetonitrils* die Oxyamidoformel

$$NH(OH).CH:C(\text{-}1\text{-}C_{10}H_7).CN$$

oder die eigentliche Oximformel $CH(:NOH).CH(\text{-}1\text{-}C_{10}H_7).CN$ (II) zukommt, muß dahingestellt bleiben.[3]) — Während Phenylisocyanat mit dem Oxymethylen-phenylessigester[4]) und mit Oxy-

[1]) B. **49**, 2820 (1916).

[2]) Diese Annalen **291**, 202 (1896). Auch Walther und Schickler, J. pr. **55**, 331 (1897) erwähnen keinerlei Beobachtungen, aus denen beim Formylbenzylcyanid auf das Auftreten isomerer Formen geschlossen werden könnte.

[3]) Bishop, Claisen und Sinclair fassen das Produkt aus Oxymethylencampher und Hydroxylamin als Oxim des *Formyl*camphers auf, obwohl sie für ihn als Hauptform die *Oxymethylenformel* bewiesen haben (diese Ann. **281**, 314, 326 [1894]).

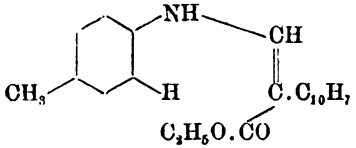
[4]) Diese Ann. **291**, 198 (1896).

Digitized by Google

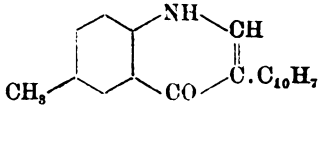
methylen-benzylcyanid[1]) schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt liefert, vereinigt sich das Oxymethylen-(naphthyl-1)-acetonitril erst bei etwa 135° mit Phenylisocyanat zum *Carbanilsäureester* $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(1\text{-}C_{10}H_7).CN$ (III).

Im weiteren werden einige Umwandlungen des *Formyl-naphthyl-1-essigesters*[2]) behandelt, dessen direkte Darstellung aus dem Nitril durch gleichseitige Verseifung und Veresterung nicht möglich war.[3]) Sein p-Toluidinderivat (IV) ließ sich durch Ringschluß in das 3-(Naphthyl-1')4-oxy-6-methylchinolin (V) überführen.

IV.



V.



Aluminiumamalgam reduziert den Formylnaphthyl-1-essigester nicht, im Gegensatz zu den Formylphenylessigestern[4]), dagegen gelingt die Reduktion, wenn man die Methode von Clemmensen[5]) anwendet. Wegen der Anwesenheit von Salzsäure bei diesem Reduktionsverfahren erhält man durch teilweise Verseifung der Estergruppe die freie *Naphthyl-1-tropasäure*, $CH_2OH.CH.(1\text{-}C_{10}H_7).COOH$ (VI). Der der Verseifung entgangene Teil des reduzierten Esters spaltete bei der Destillation unter vermindertem Druck Wasser ab und ging in α-(Naphthyl-1)-acrylsäureester über, aus welchem sich durch Verseifung die zugehörige Säure $CH_2:C(1\text{-}C_{10}H_7).COOH$ (VII) gewinnen ließ.

Die Alkylierungen des Formyl(naphthyl-1)-essigesters mit Dialkylsulfat führten unter allen Bedingungen[6]) *ausschließlich* zu den O-Derivaten.

Beweisend für die Konstitution dieser Verbindungen als Äther ist ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Brom (Ent-

[1]) Diese Ann. **291**, 202 (1896). [2]) B. **49**, 2823 (1916).

[3]) Dieselbe Beobachtung machten Walther und Schickler beim Oxymethylenbenzylcyanid (J. pr. **55**, 342 [1894]).

[4]) E. Müller, B. **51**, 252 (1918); W. Wislicenus und Bilhuber, ebenda 1237.

[5]) B. **46**, 1837 (1913).

[6]) Vgl. W. Wislicenus, diese Ann. **312**, 58 (1900).

Digitized by Google

färbung); ferner entsteht bei der Aufspaltung mit alkoholischem Kali ameisensaures Kalium, naphthylessigsaures Kalium und Methyl- bzw. Äthylalkohol. — Versuche, die erhaltenen O-Derivate bei erhöhter Temperatur (Destillation bei gewöhnlichem Druck und Erhitzen des O-Methylderivates im Rohr bei 250°) in die C-Derivate umzulagern, ergaben die unveränderten Ausgangsmaterialien.

Der Naphthyl-1-essigsäureäthylester kondensiert sich bei Gegenwart von Kaliumäthylat mit Oxalsäurediäthylester zum *Naphthyl-1-oxalessigester* (VIII).

VIII. $(1\text{-}C_{10}H_7).CH.COOC_2H_5$
$\quad\quad\quad

glatten Ergebnis. Ebensowenig gelang es, den Naphthyl 1-oxalessigester zum Ringschluß in peri-Stellung zu veranlassen. Die Untersuchungen über die Naphthyl-oxalessigester sollen gelegentlich noch fortgesetzt werden.

Versuche.[1])

Kaliumsalz des Oxymethylen-(naphthyl-1)-acetonitrils (Formel I) (B).

3,9 g (1 Mol) Kalium wurden in 11,5 g ($2^1/_2$ Mol) ganz absolutem Alkohol und 100 g wasserfreiem Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelöst. Man kühlt durch Einstellen in Eiswasser, gibt dann in Anteilen unter Schütteln das gekühlte Gemisch von 16,7 g (1 Mol) Naphthyl-1-acetonitril[2]) und 9 g (etwas mehr als 1 Mol) neutral reagierendem Ameisensäureäthylester hinzu. Unter Braunrotfärbung fällt bald ein heller gelbbrauner Niederschlag aus, besonders vollständig auf weiteren Zusatz von absolutem Äther. Nach 12 Stunden gießt man die Mutterlauge von Kaliumsalz ab, wäscht dieses mit absolutem Äther, saugt es ab und wäscht nochmal mit Äther nach. Das Kaliumsalz stellt so ein blaßgelbes bröckeliges Pulver vor.

0,1834 g Subst.: 0,0710 g K_2SO_4.

$C_{13}H_8ONK$ Ber. K 16,8 Gef. K 17,4.

Ausbeute bis zu 90 Proc. Im Exsiccator aufbewahrt ist die Verbindung unzersetzt haltbar. Mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung entsteht eine rotviolette Färbung. Das Kaliumsalz ist in wenig Wasser klar löslich mit neutraler Reaktion. Mehr Wasser veranlaßt teilweise hydrolytische Spaltung und Trübung infolge von Abscheidung geringer Mengen des freien Nitrils.

Oxymethylen-(naphthyl-1)-acetonitril (I).

Die Lösung von 2,4 g Kaliumsalz in 25 ccm Wasser wird in 50 ccm 40—50-proc. eiskalte Schwefelsäure unter Rühren eingetropft. Das freie Nitril scheidet sich als festflockige weiße

[1]) Die mit B. bezeichneten Versuche sind von Herrn Dr. Butterfaß, die mit K. bezeichneten von Herrn Dr. Koken durchgeführt worden.

[2]) Dargestellt im wesentlichen nach den Angaben von Mayer und Oppenheimer (B. 49, 2139 [1916] und Wislicenus u. Elvert (ebenda S. 2822). Bei der Bromierung des 1-Methyl-naphthalins wurde das Brom in rascherem Tempo zugetropft, als die zuerst genannten Autoren angeben.

Digitized by Google

Masse ab, die abfiltriert und sehr gut mit Wasser gewaschen wird. Man preßt rasch auf Ton ab und trocknet über Phosphorpentoxyd. Ausbeute 95 Proc. d. Th.

Essigsäure sowie Einleiten von Kohlensäure in die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes liefert den nämlichen Körper.

Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol umkrystallisiert: bröckelige Masse, undeutlich krystallisiert. Gut ausgebildete Krystalle waren aus keinem Lösungsmittel zu erzielen. In größerer Menge riecht die Substanz deutlich, jedoch schwach wie Blausäure. Schmelzp. 130°. Reaktion mit Eisenchlorid kräftig dunkelblau. Mit Kupferacetat entsteht ein amorphes braunes Kupfersalz. Fuchsinschweflige Säure wird durch das Oxymethylen(naphthyl-1)-acetonitril nicht gefärbt.

Das Oxymethylen(naphthyl-1)-acetonitril ist wie das Formylbenzylcyanid[1]) außerordentlich schwer verbrennbar. Die Analysen ergaben nur im Platinschiffchen bei Verwendung von Bleichromat richtige Werte.

0,1678 g Subst.: 0,4911 g CO_2, 0,0706 g H_2O. — 0,1876 g Subst.: 11,7 ccm N (13°, 728 mm).

$C_{13}H_9ON$	Ber.	C 80,0	H 4,6	N 7,2
	Gef.	„ 79,8	„ 4,7	„ 7,1.

Bromtitration nach der indirekten Methode von K. H. Meyer[2]): 1. Des durch Einleiten von Kohlendioxyd aus der Lösung des Kaliumsalzes allmählich gefällten Produkts, das nach gutem Auswaschen über P_2O_5 getrocknet war.

Substanz	ccm Thiosulfat	Proc. Enol
0,1572 g	15,4 $^n/_{10}$	95,8
0,1557 g	15,3 $^n/_{10}$	96,1.

2. Des durch plötzliches Übersäuern (mit Schwefelsäure) des Kaliumsalzes erhaltenen Produkts.

Substanz	ccm Thiosulfat	Proc. Enol
0,1532 g	15,6 $^n/_{10}$	99,3
0,1410 g	14,4 $^n/_{10}$	99,7.

Die Ergebnisse deuten also daraufhin, daß in beiden Präparaten das Enol vorliegt.

Anilid. 4 g Oxymethylen(naphthyl-1)-acetonitril werden mit 2 g Anilin verrieben; zuerst tritt klare Lösung des Nitrils

[1]) J. pr. 55, 332 (1897). [2]) A. 380, 212 (1911).

Digitized by Google

ein, dann Trübung durch Ausscheidung von Wasser. Man verreibt noch etwa 10 Minuten lang und läßt über Nacht stehen. Es hat sich ein Krystallbrei gebildet, der auf Ton abgepreßt wird. 3,7 g (70 Proc. d. Th.) eines blaßgelben Pulvers werden so erhalten. Aus Alkohol: feine glänzende weiße Kryställchen, die mikroskopische farblose Platten oder Tafeln darstellen und bei 152—154° schmelzen.

0,1478 g Subst.: 0,4563 g CO_2, 0,0707 g H_2O. — 0,1685 g Subst.: 15,6 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$	Ber.	C 84,4	H 5,2	N 10,4
	Gef.	„ 84,2	„ 5,3	„ 10,6.

Die Verbindung ist leichtlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, Petroläther. Gelindes Kochen mit verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien verändert die Substanz nicht.

p-Toluidinderivat. 3,5 g Oxymethylennaphthyl-acetonitril wurden in 30 ccm absolutem Alkohol mit einem kleinen Überschuß von p-Toluidin kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Über Nacht hatten sich große gelbbraune Krystalle abgeschieden (3 g = 60 Proc. d. Th.). Die Substanz krystallisiert etwas träge. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße glitzernde Krystalle, regelmäßige Säulen oder Prismen erhalten. Schmelzp. 142°. Die Verbindung weist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse auf wie die entsprechende Anilidoverbindung.

0,1532 g Subst.: 13,4 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$	Ber.	N 9,9	Gef. N 10,0.

Semicarbazon. 2,3 g des Kaliumsalzes werden in wäßriger Lösung mit 1,1 g salzsaurem Semicarbazid vereinigt. Es scheidet sich ein schmieriges Produkt aus. Dieses wird unter Alkoholzusatz gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Der beim Erkalten ausfallende krystalline Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält in einer Ausbeute von 70 Proc. kleine weiße Krystalle, rautenförmige Tafeln vom Schmelzpunkt 172—173°. Das Semicarbazon gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,1023 g Subst.: 20,3 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{14}H_{12}ON_4$	Ber.	N 22,2	Gef. N 22,5.

Oxim (Formel II auf S. 69). Darstellung aus dem Kaliumsalz und Hydroxylaminchlorhydrat, ähnlich wie Semicarbazon. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich. Man versetzt die alkoholische Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt sehr langsam abkühlen. Durch Reiben mit dem Glasstab gewinnt man dann das Reaktionsprodukt in teils flockiger, teils krystallisierter Form. Ausbeute 30 Proc. d. Th. Das nochmals auf die nämliche Art umkrystallisierte Produkt

Digitized by Google

stellt Krystallnadeln von blaßbräunlicher Farbe dar. Schmelzpunkt 111°. Das Oxim gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,1445 g Subst.: 17,1 ccm N (23°, 736 mm).

$C_{18}H_{10}ON_2$ Ber. N 13,3 Gef. N 13,2.

Carbanilsäureester (III). 3 g trockenes, alkalifreies Oxymethylennaphthyl-acetonitril werden im Bombenrohr mit 2 1/2 Mol Phenylisocyanat im Ölbad auf 135° etwa 35 Minuten lang erhitzt. Nach dem Abkühlen ist die Reaktionsmasse dunkelrotbraun. Man läßt 9 Tage an einem kühlen Orte stehen; während dieser Zeit haben sich in dem Reaktionsgemisch Krystallnädelchen gebildet. Es wird mit wenig absolutem Äther aufgenommen, abgesaugt und mit wenig Äther, dann mit Ligroin und Petroläther nachgewaschen. Eine weitere Menge des Esters wurde aus dem ätherischem Filtrat gewonnen, indem nach dem Verdünnen des Äthers der Rückstand in Benzol aufgenommen und durch Ausschütteln mit Wasser das überschüssige Phenylisocyanat in den in Benzol schwer löslichen Diphenylharnstoff übergeführt wurde. Die abfiltrierte Lösung hinterließ nach dem Eindampfen, zuletzt im Vakuum eine salbenartige, gelbrote Masse, die beim Impfen zu den feinen Nädelchen des Carbanilsäureesters erstarrte. Gesamtausbeute etwa 2 g = 80 Proc. d. Th. Aus Schwefelkohlenstoff mikroskopische, schwachgelbe Nädelchen, Schmelzp. 158—159° unter Zersetzung. Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol; löslich in Methyl- und Äthylalkohol; mäßig löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin, Petroläther. Die Substanz gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,1531 g Subst.: 0,4278 g CO_2, 0,0643 g H_2O. — 0,1492 g Subst.: 11,9 ccm N (14°, 732 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 76,4	H 4,5	N 8,9
	Gef. „ 76,2	„ 4,7	„ 9,1.

Derivate des Formyl-(naphthyl-1)-essigsäureäthylesters.

Anilid. 4,8 g des Esters läßt man mit 2 g Anilin 1 Tag lang stehen. Den hellbraunen Krystallkuchen wäscht man mit etwas Alkohol aus und krystallisiert aus Alkohol um. Große klare Krystallkörner, Aggregate quadratischer Säulen mit Endflächen senkrecht zur Hauptachse. Schmelzp. 94—96°. Die Substanz entfärbt Brom.

0,1519 g Subst.: 6,2 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,4 Gef. N 4,6.

p-Toluidinderivat (Formel IV auf S. 70). Dargestellt wie das Anilid. Aus Ligroin (80—100°) glitzernde Krystallkörner vom Schmelzpunkt 90—91°.

0,1441 g Subst.: 0,4203 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,1539 g Subst.: 6,2 ccm N (21°, 731 mm).

$C_{22}H_{21}O_2N$	Ber. C 79,8	H 6,3	N 4,2
	Gef. „ 79.6	„ 6,5	„ 4,5.

Digitized by Google

3-(Naphthyl-1')-4-oxy-6-methyl-chinolin (V).

Das eben beschriebene Toluidinderivat wird im Metallbad auf 250—260° erwärmt, wobei sich lebhaft Alkohol abspaltet. Gleichzeitig tritt ein isonitrilähnlicher Geruch auf. Die erkaltete braune Masse nimmt man in Essigester auf, aus welchem sich ein graues krystallines Produkt abscheidet. Aus der Mutterlauge läßt sich auf Zusatz von Ligroin und Stehen im Eisschrank noch eine weitere Menge gewinnen. Man krystallisiert aus Essigester um: verfilzte mikroskopische Nädelchen vom Schmelzp. 302—305°. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiert das Produkt teilweise in weißen Nadeln. Es ist bei gelindem Erwärmen in verdünnter Salzsäure, nicht in verdünnter Essigsäure löslich, unlöslich in Natronlauge, was sich dadurch erklärt, daß die Alkalisalze der Oxychinoline meist schon durch Wasser wieder zerlegt werden.

0,1253 g Subst.: 0,3859 g CO_2, 0,0616 g H_2O. — 0,1382 g Subst. 6,1 ccm N (24°, 734 mm).

$C_{20}H_{15}ON$	Ber. C 84,2	H 5,3	N 4,9
	Gef. „ 84,0	„ 5,5	„ 4,9.

Pikrat. Aus der Eisessiglösung des Chinolins mit wäßriger Pikrinsäure. Citronengelbe, undeutlich krystallisierte Fällung vom Schmelzpunkt 140—145°.

Reduktion des Formyl-(naphthyl-1)-essigsäureäthylesters.

In einem mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Rundkölbchen wurden 50 g nach Clemmensen amalgamierte Zinkspäne[1]) mit verdünnter Salzsäure überschichtet und dazu 10 g Formylnaphthylessigester gegeben. Man erhitzt auf dem Wasserbad und gibt dann von Zeit zu Zeit einige ccm konz. Salzsäure hinzu. Nach 3 Stunden gibt eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr; ein gelbgrünes, halbfestes Öl hat sich ausgeschieden. Das Reaktionsgemisch wird ausgeäthert, die Ätherlösung gewaschen und 2—3 mal mit Sodalösung geschüttelt. Der alkalisch-wäßrige Anteil wird angesäuert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers verblieben 2,5 g einer gelben harzartigen Masse, aus der sich beim Verreiben mit wenig kaltem Benzol ein krystalliner Körper ausschied (1,8 g = 20 Proc. d. Th.). Er

[1]) B. **46**, 1838 (1913).

Digitized by Google

wird am besten aus heißem Wasser umkrystallisiert unter Zusatz von ganz wenig Alkohol. Durch Impfen erhält man ein feinkrystallines Pulver vom Schmelzp. 112°. Unter dem Mikroskop betrachtet, sind es rundkörnige Massen, wie erstarrte Öltropfen. Die Analyse ergibt, daß es sich um *Naphthyl-1-tropasäure* (VI) handelt.

0,1404 g Subst: 0,3711 g CO_2, 0,0709 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_3$	Ber. C 72,2	H 5,6
	Gef. „ 72,1	„ 5,6.

Aus der ätherischen Lösung des Rohprodukts erhält man 4 g (= 40 Proc. d. Th.) gelbes Öl. Bei der Vakuumdestillation gingen unter 12 mm Druck bei 220—230° 3,3 g über, die sich durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat und Brom als ungesättigt erwiesen. Auch dieses Öl krystallisierte nicht. 2,2 g desselben werden mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 8 ccm absolutem Alkohol und 0,3 ccm Wasser etwa 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Äther ließ sich ein dickes bräunliches Öl gewinnen, das krystallin erstarrte; es wurde mit Benzol gewaschen. Aus Benzol erhält man farblose, mikroskopische Platten von vorwiegend rhombischem Umriß. Schmelzpunkt 152—154°. Die α-Naphthyl-1-acrylsäure (VII), die hier vorliegt, ist leicht löslich in Äther, löslich in warmem Benzol und in viel heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther.

0,1006 g Subst.: 0,2896 g CO_2, 0,0476 g H_2O. — 0,1306 g Subst.: 0,3746 g CO_2, 0,0631 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_2$	Ber. C 78,8		H 5,1	
	Gef. „ 78,5	78,2	„ 5,3	5,4.

Methyläther des Oxymethylen-naphthyl-1-essigsäureäthylesters, $CH(OCH_3):C(1\text{-}C_{10}H_7).COOC_2H_5$.

9,6 g Formylnaphthyl-1-essigester werden in 5 g Dimethylsulfat (1 Mol) zur Lösung gebracht und in diese unter Kühlung und Rühren nach und nach 1 Mol 50-proc. Kalilauge eingetragen.[1]) Die Masse wird bald zu einem zähen Magma; man erwärmt daher eine halbe Stunde auf etwa 30°, wodurch sich das Gemisch verflüssigt, und schüttelt nach weiterem Zusatz

[1]) Methode von Decker und Koch, B. 40, 4794 (1907).

Digitized by Google

von Alkali kräftig. Eine Stunde nach Zugabe des letzten Restes Kalilauge bricht man die Reaktion ab. Der dicke braune Brei enthält noch Ausgangsmaterial (Eisenchloridreaktion!). Man versetzt mit Äther und überschüssigem verdünntem Alkali. Der Ätherauszug wurde zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats mehrmals mit verdünnter Kalilauge gut durchgeschüttelt, dann sorgfältig gewaschen und getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers verblieb eine honigähnliche, feinkrystallin durchsetzte Masse. — Aus der wäßrigen Lösung wurden 0,7 g Formylnaphthylessigester zurückgewonnen, so daß 8,9 g Ausgangsmaterial methyliert worden sind. Auf diese 8,9 g Formylnaphtylessigester berechnet, wurden 80 Proc. d. Th. an rohem Methylierungsprodukt erhalten. Es wird am besten aus sehr konzentrierten, stark übersättigten alkoholischen Lösungen, welchen heiß Spuren von Wasser zugesetzt sind und die im Eisschrank 1—2 Tage stehen, umgelöst. Der Methyläther bildet so krümelige weiße Massen, die keine Krystallform zeigen, bei 63—64° schmelzen und im reinen Zustand luftbeständig sind. Fuchsinschweflige Säure wird nicht gefärbt.

0,1392 g Subst.: 0,3828 g CO_2, 0,0786 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_3$	Ber. C 75,0	H 6,2
	Gef. „ 75,0	„ 6,3.

Die Spaltung des Methylierungsproduktes wurde in der üblichen Weise durch 5-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali vorgenommen. Das gelbbraune, feste Reaktionsprodukt, welches nach Abdestillieren des Alkohols verblieb, wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. In der wäßrigen Schicht ließ sich mit ammoniakalischer Silberlösung deutlich Ameisensäure nachweisen. Die ätherische Schicht ergab beim Aufarbeiten Naphthyl-1-essigsäure, identifiziert durch Schmelzpunkt (128°) und Mischprobe.

Äthyläther: 2,8 g Kalium, in 50 ccm Alkohol gelöst, werden in einem Schüttelglas portionsweise innerhalb 10 Minuten in die auf 60° erwärmte Lösung von 16,8 g Ester und 10,8 g Äthylsulfat in 70 ccm Alkohol eingeführt. Nach 5 stündigem Schütteln auf der Maschine, bei gewöhnlicher Temperatur, wird mit Äther und verdünnter Lauge versetzt und die Ätherlösung wie beim Methyläther aufgearbeitet. Durch Destillation bei 20 mm wurden nach einem geringen Vorlauf von Diäthylsulfat bei 212—224° 10 g eines dicken gelblichen Öles erhalten, welches nach 2 Tagen erstarrte. Aus

Digitized by Google

Ligroin (40—50°) umkrystallisiert, stellt der Äthyläther farblose prismatische Nadeln dar, die bei 75° schmelzen. Eigenschaften und Spaltungsreaktion wie beim Methyläther.

0,1648 g Subst.: 0,4562 g CO_2, 0,0973 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_3$	Ber. C 75,6	H 6,6
	Gef. „ 75,5	„ 6,6.

Naphthyl-1-oxalessigester (VIII) (K).

22 g durch Destillation gereinigter Naphthyl-1-essigester werden mit 16 g Oxalsäurediäthylester in 100 ccm ganz absolutem Äther gelöst. Hierzu fügt man eine Auflösung von 6 g Kalium in 12 g ganz absolutem Alkohol und 50 ccm absolutem Äther. Geringe Erwärmung und Braunrotfärbung; alsbald setzt sich ein krystalliner Niederschlag ab. Man läßt über Nacht stehen, rührt den dicken Krystallbrei mit absolutem Äther an und saugt unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab. Durch Nachwaschen mit Äther erhält man 22—25 g rein weiße Kaliumverbindung. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, ist sie durchaus haltbar. Durch Auswaschen der Mutterlauge mit Wasser, Ansäuern (mit verdünnter Schwefelsäure) und Ausäthern lassen sich noch 2—3 g unreiner Ester gewinnen. Aus 22 g Kaliumverbindung resultieren durch Ansäuern und Ausäthern etwa 16—17 g reiner Naphthyl-1-oxalessigester, so daß die Gesamtausbeute etwa 62 Proc. d. Th. beträgt. Aus zwei Kondensationen von je 22 g Naphthylessigester wurden ferner 13 g reines destilliertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Der Naphthyl-1-oxalessigester gibt eine tief burgunderrote Eisenchloridreaktion, durch welche bereits Spuren des Esters nachgewiesen werden können. Er bildet im gereinigten Zustand ein gelbliches bis bräunliches Öl von aromatischem angenehmem Geruch und brennend süßlich bitterem Geschmack. Eine Reinigung durch Destillation war wegen der dabei eintretenden CO-Abspaltung nicht durchführbar. Von den letzten Ätherspuren von der Darstellung ist der Ester schwer völlig zu befreien, daher auch die nicht ganz stimmenden Analysenwerte:

0,2382 g Subst.: 0,5892 g CO_2, 0,1084 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_5$	Ber. C 68,8	H 5,7
	Gef. „ 67,58	„ 5,2.

Digitized by Google

Kaliumsalz. Leicht löslich in warmem absolutem Alkohol, weniger löslich in Benzol. Aus Alkohol-Benzol: flache seidenglänzende Blättchen vom Zersetzungsp. 220—223°.

0,2384 g Subst.: 0,0604 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{17}O_5K$ Ber. K 11,1 Gef. K 11,36.

Kupfersalz. Beim Schütteln einer Lösung des Esters in viel Petroläther und wenig Äther mit Kupferacetat oder durch Einturbinieren von Kupfersulfatlösung in die Lösung des Kaliumsalzes erhält man warzenförmige Krystallaggregate von mikroskopischen Nädelchen (aus Petroläther-Äther) vom Schmelzp. 99—100,5°, die aus Benzol und Alkohol durch langsames Abdunsten krystallisiert (viereckige Tafeln), den Schmelzpunkt auf 54—56° (unscharf) erniedrigen. Beim Liegen an der Luft gewinnt das Salz allmählich den früheren Schmelzpunkt zurück (Abgabe vom Lösungsmittel.)

0,5581 g aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert, nahmen in $1^1/_2$ Tagen um 0,0941 g ab und blieben dann konstant. Merkwürdigerweise schmolz diese Verbindung nach vorhergehender Verfärbung bei 80—100° erst bei 198 199°. Den nämlichen Schmelzpunkt zeigte dieselbe aus Essigester ausgefrorene und mit Petroläther gewaschene Verbindung. — Die Kupferbestimmungen leiden daran, daß selbst beim vorsichtigsten Arbeiten immer etwas Kupfer sich mitverflüchtigt (Grünfärbung einer in die Verbrennungsdämpfe gebrachten Flamme).

I. (Schmelzp. 99—100,5°). 0,4028 g Subst.: 0,0432 g CuO; 0,3290 g Subst.: 0,0360 g CuO. — II. (Schmelzpunkt 198—199°). 0,2050 g Subst.: 0,0211 g CuO.

$C_{36}H_{34}O_{10}Cu$ Ber. Cu 9,2 Gef. Cu I. 8,6 8,74 II. 8,22

1-Phenyl-4-(naphthyl-1')-pyrazolon(5)-3-carbonsäureäthylester (IX).

3 g Naphthyl-1-oxalessigester wurden mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und stehen gelassen. Eine zähe Masse, vermutlich das Hydrazon, schied sich allmählich ab. Nun wurde der Alkohol verjagt und der Rückstand im Schwefelsäurebad im Reagenzrohr auf 200° erhitzt, wobei sich Alkohol abspaltete. Das glasig erstarrte Reaktionsprodukt gibt mit Äther verrieben eine weiße krystalline Fällung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Pyrazolon in glänzenden mikroskopischen Blättchen vom Schmelzp 213—214°. Es löst sich unter Gelbfärbung in konz. Schwefelsäure und zeigt mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat keine Bülowsche Reaktion.

Digitized by Google

0,2946 g Subst.: 0,7916 g CO_2, 0,1371 g H_2O. — 0,2512 g Subst.: 17,0 ccm N (12°, 728 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N_2$	Ber. C 73,7	H 5,0	N 7,8
	Gef. „ 73,3	„ 5,2	„ 7,66.

Verwendet man einen Überschuß von Phenylhydrazin, so wird der Naphthyl-1-oxalessigester aufgespalten. Bei der Aufarbeitung wurde Oxalyl-diphenylhydrazid erhalten.

Naphthyl-1-malonsäureäthylester.

Die Kohlenoxydspaltung des Naphthyl-1-oxalessigesters geht quantitativ vor sich: ein sorgfältig luftfrei gemachter Kohlensäure-Kippapparat wurde mit einer Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und dann mit einem hochangesetzten Fraktionierkölbchen verbunden; das Destillationsrohr dieses Kölbchens stand in Verbindung mit einem Eudiometer. Der Naphthyl-1-oxalessigester wurde in einem niederen und weiten Wägegläschen eingebracht und nach Verdrängung aller Luft vorsichtig auf 180—186° erhitzt. Nachdem die lebhafte Kohlenoxydabspaltung vorüber war, wurde alles CO durch CO_2 verdrängt.

0,7850 g Subst.: 59,2 ccm CO (20,5°, 732 mm).

Ber. CO 8,9 Gef. CO 8,3.

Das erhaltene Reaktionsprodukt erstarrte krystallin. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildete der *Naphthyl-1-Malonester* büschelförmige gestreckte Prismen oder Platten vom Schmelzpunkt 59—60°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leichtlöslich in Alkohol und Benzol.

0,1451 g Subst.: 0,3780 g CO_2. 0,0808 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_4$	Ber. C 71,3	H 6,3
	Gef. „ 71,05	„ 6,23.

Naphthyl-1-bernsteinsäure

$$(1\text{—}C_{10}H_7).CH.CH_2.COOH$$
$$\quad\quad\quad

ein dichter Niederschlag aus, während sich die überstehende Flüssigkeit dunkler färbte. Nach $1^1/_2$ tägigem Stehen wurde mit Äther versetzt, abfiltriert und am Rückflußkühler gekocht bis zur neutralen Reaktion einer mit Wasser versetzten Probe. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 50-proc. Kalilauge durch Kochen unter Rückfluß bis zur völligen Lösung verseift. Dann wurde mit Wasser versetzt, unter Kühlung mit konz. Salzsäure neutralisiert und die freie Säure mit Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Äthers wurde die neue Säure mit Benzol, in welchem sie unlöslich ist, gewaschen (Schmelzp. 205—206°) und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Flimmernde rechteckige, tafelförmige, sehr dünne Blättchen vom Schmelzp. 206° (unter Kohlensäureabspaltung und vorherigem Sintern). Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; schwer löslich in Petroläther.

0,1859 g Subst.: 0,4712 g CO_2, 0,0888 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$	Ber. C 68,8	H 4,9
	Gef. „ 69,1	„ 5,3.

---

2. Über Formyl-(naphthyl-2)-acetonitril und Formyl-(naphthyl-2)-essigsäureäthylester;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Hans Riethmüller.*

Formyl-naphthyl-2-acetonitril entspricht hinsichtlich der Darstellungsweise und den Eigenschaften durchaus dem voranstehend beschriebenen 1-Naphthylisomeren; nach der Bromtitration ist auch hier ausschließlich Enol in Lösung vorhanden.

Das Oxy-methylen-(naphthyl-2)-aceto-nitril läßt sich leicht benzoylieren und setzt sich mit aromatischen Aminen, sowie mit Hydroxylamin und Phenylisocyanat[1]) genau wie das 1-Isomere um. Die entstehenden Verbindungen addieren alle leicht Brom. Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit dem Kaliumsalz des Nitrils unter Abstoßung der Formylgruppe und Bildung des Phenylhydrazons $(2—C_{10}H_7).C(:N.NH.C_6H_5).CN$. Ähnliche Reaktionen sind häufig beobachtet worden.

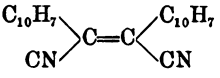
[1]) Nachweis der Enolform nach W. Wislicenus, A. **291**, 198 (1896) und B. **49**, 2821 (1916).

Digitized by Google

Das Bromierungsprodukt der Oxymethylenverbindung wurde nicht völlig rein erhalten. Jod wirkt zunächst wohl ebenso wie Brom unter Bildung des Jod-formyl-(naphthyl-2)-acetonitrils (I); dann geht die Reaktion aber weiter: unter Austritt von Jod und Abspaltung von Ameisensäure vereinigen sich 2 Moleküle zum *Di-(naphthyl-2)-bernsteinsäurenitril* (II):

$$2\,C_{10}H_7.\overset{\overset{CN}{|}}{C}(CHO)J\ (I) \xrightarrow{+\,2H_2O} C_{10}H_7.\overset{\overset{CN}{|}}{CH}-\overset{\overset{CN}{|}}{CH}.C_{10}H_7\ (II) + 2H_2CO_2 + J_2.$$

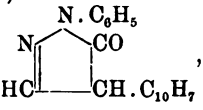
Bei der Einwirkung von Jod auf die wäßrig-methylalkoholische Lösung der freien Oxymethylenverbindung, die mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge alkalisch gemacht ist, wird das symmetrische *Di-(naphthyl-2)-dicyanäthylen* (III)

(III) 

erhalten, das auch bei der Einwirkung von Jod und Natriummethylat auf (Naphthyl-2)-acetonitril entsteht.[1]) Ferner ist diese Substanz auch aus der Natriumverbindung von (II) mit Jod gewonnen worden. Das ungesättigte Dinitril addiert, wie viele Verbindungen ähnlicher Art, kein Brom.

Ebenso wie in der 1-Naphthylreihe wurde auch hier der Formyl-naphthyl-2-essigester[2]) mit amalgamiertem Zink zum 2-Naphthyl-oxypropionester reduziert.

Das Phenylhydrazon des Formyl-(naphthyl-2)-essigesters konnte nicht dargestellt werden; stets ging die Reaktion gleich weiter zum *Pyrazolon* (IV)

(IV)  ,

während das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, wohl aus räumlichen Gründen[3]), sich nicht zum Ringschluß bringen ließ.

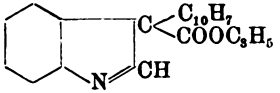
[1]) Diese Reaktion verläuft analog der Darstellung von Dicyanstilben aus Benzylcyanid, Jod und Natriummethylat; B. **25**, 285 (1892).

[2]) Dargestellt nach Wislicenus u. Elvert, B. **49**, 2828 1916).

[3]) Eine ähnliche sterische Hinderung hat F. Henrich bei den Benzolazo-glutaconsäure-ester-hydrazonen beobachtet, die mehr oder weniger leicht Alkohol abspalten und in Pyridazonabkömmlinge übergehen. (A. **376**, 131 [1910].)

Digitized by Google

In der Annahme, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formyl-(naphthyl-2)-essigester das sich zunächst bildende Phenylhydrazon in der alkoholischen Lösung enthalten sei, wurde versucht, durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas den Ringschluß zum β-(Naphthyl-2)-β-indolenincarbonsäureäthylester



herbeizuführen. Jedoch entstand auch hier stets das obige Pyrazolon.

Versuche.

Oxymethylen-(naphthyl-2)-aceto-nitril.

Bei der Herstellung größerer Mengen des (Naphthyl-2)-acetonitrils ist das Verfahren von Fr. Mayer[1]) dem von W. Wislicenus vorzuziehen.

Die Kondensation zum Kaliumsalz des Oxymethylen-(naphthyl-2)-acetonitrils und die Gewinnung des freien Nitrils erfolgt genau wie bei der Naphthyl-1-Verbindung. Ausbeute etwa 90 Proc. der Theorie. Eisenchloridreaktion des Kaliumsalzes schmutzigblau. — Aus viel Benzol krystallisiert das Oxymethylen-(naphthyl-2)-aceto-nitril in unregelmäßigen Blättchen vom Schmelzp. 181—182°, die in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine blaugrüne, mit mehr eine dunkelgrüne Enolreaktion geben. Auf Zusatz eines Tropfens Natriumacetatlösung schlägt die Farbe in dunkelviolett um. Die in Chloroform gelöste Substanz addiert augenblicklich Brom. Mit Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung ein brauner Niederschlag aus. — Das Nitril lagert Natriumbisulfit an. Die Bisulfitverbindung bildet unregelmäßige weiße Krystalle; sie zeigt keine Enolreaktion und zerfällt in wäßriger Lösung leicht in ihre Komponenten.

0,1089 g Nitril: 0,3188 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,0864 g Subst.: 5,9 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{13}H_9ON$	Ber. C 79,97	H 4,65	N 7,18
	Gef. „ 79,87	„ 4,93	„ 7,42.

[1]) B. 49, 2139 (1916).

Digitized by Google

O-Benzoyl-derivat. Aus 1,5 g Oxymethylenverbindung und 1,1 g Benzoylchlorid in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und krystallisiert aus Alkohol um. Gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 188°. Die Substanz addiert leicht Brom.

0,1419 g Subst.: 0,4171 g CO_2, 0,0534 g H_2O. — 0,1482 g Subst.: 6,6 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{20}H_{13}O_2N$	Ber. C 80,25	H 4,38	N 4,68
	Gef. „ 80,19	„ 4,21	„ 4,97.

Anilid: Darstellung genau wie beim 1-Isomeren. Aus Alkohol oder Eisessig schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 185°. Die Verbindung addiert Brom und zeigt keine Enolreaktion.

0,1285 g Subst.: 12,0 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,59.

Das *p-Toluidinderivat* krystallisiert aus Eisessig in langen gelbbraunen Nadeln vom Schmelzp. 199—201°, aus Alkohol in schwach gelbgrünen, unregelmäßigen Blättchen und Nadeln.

0,1066 g Subst.: 9,4 ccm N (18°, 735 mm Druck.

$C_{20}H_{16}N_2$ Ber. N 9,82 Gef. N 9,84.

Oxim: Darstellung aus dem Kaliumsalz des Nitrils und Hydroxylaminchlorhydrat in wäßrig-methylalkoholischer Lösung. Nach 3tägigem Stehen ist die Lösung von Krystallgraupen durchsetzt. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert das Oxim in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 135—136°. Die Verbindung zersetzt sich namentlich in der Wärme leicht.

0,1414 g Subst.: 17,5 ccm N (24°, 739 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$ Ber. N 13,33 Gef. N 13,51.

Carbanilsäureester: Darstellung wie in der 1-Reihe. Aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzp. 178° (u. Zers.).

0,1850 g Subst.: 15,5 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,12.

(Naphthoyl-2)-ameisensäurenitril-phenylhydrazon.

Zur wäßrigen Lösung von 3 g Kaliumsalz wird unter Eiskühlung überschüssige Benzoldiazoniumchloridlösung gegeben. Sofort fällt ein hellgelber amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser und Alkohol tüchtig gewaschen wird. Ausbeute 2 g. Aus Alkohol krystallisieren chromgelbe filzige Nädelchen vom Schmelzp. 195—196°, die in Aceton gelöst, keine Eisenchloridreaktion zeigen. Das Hydrazon ist gegen Säuren und Laugen sehr beständig; es löst sich in Kaliumäthylat und gibt die Bülowsche Reaktion. Bereits die Lösung in konzen-

Digitized by Google

trierter Schwefelsäure ist blutrot gefärbt; diese Färbung schlägt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung in braunrot, mit wenig Kaliumbichromat in schwarzgrün um.

0,1609 g Subst.: 0,4697 g CO_2, 0,0714 g K_2O. — 0,1777 g Subst.: 25,1 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{18}H_{13}N_3$	Ber. C 79,67	H 4,83	N 15,50
	Gef. „ 79,64	„ 4,96	„ 15,58.

Brom-formyl-(naphthyl-2)-aceto-nitril.

Bei der Bromierung des Nitrils in der 12fachen Menge Chloroform (in ccm) wurde ein Produkt erhalten, das aus Toluol in büschelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 162—164° herauskam, stets noch schwache blaugrüne Eisenchloridreaktion zeigte und einen zu hohen Bromgehalt (30,17 anstatt 29,16 Proc.) aufwies.

Einwirkung von Jod auf Oxymethylen(naphthyl-2)-aceto-nitril.

a) Auf das Kaliumsalz. Die methylalkoholische Lösung von 3 g Kalium-oxymethylen-(naphthyl-2)aceto-nitril wird portionsweise mit Jod in Methylalkohol versetzt, bis kein Jod mehr addiert wird. Man muß zum Schluß etwas erwärmen; 1,5 g (= $^1/_2$ Mol) werden aufgenommen. Es fällt langsam ein gelbes Krystallgemisch aus (1,1 g). Man krystallisiert aus Eisessig um: aus der heißen gelben Lösung scheiden sich bei vorsichtiger und langsamer Krystallisation zunächst farblose Prismen aus, denen allmählich gelbliche Nadeln folgen. Wenn die Temperatur der Lösung auf etwa 50° gesunken ist, filtriert man die schwerer löslichen Prismen ab. Ihr Schmelzpunkt bleibt nach Wiederholung der fraktionierten Krystallisation konstant bei 246—249°; der aus dem Filtrat gewonnene Teil des Gemisches schmilzt bei 210—220°. Von dem farblosen Körper, dem *Di(naphthyl-2)-bernsteinsäurenitril* (Formel II auf S. 83), wurden so 0,3 g gewonnen; es ist in Eisessig, Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich.

0,0894 g Subst.: 0,2831 g CO_2, 0,0407 g H_2O. — 0,1161 g Subst.: 0,3687 g CO_2, 0,0524 g H_2O. — 7,155 mg Subst.: 0,5770 ccm N (24°, 741 mm). 5,655 mg Subst.: 0,4250 ccm N (17,5°, 735 mm).

$C_{24}H_{14}N_2$	Ber. C 86,74	H 4,85	N 8,43
	Gef. „ 86,39, 86,64	„ 5,09, 5,05	„ 8,85, 8,54.

Nach dem Eindampfen der Mutterlauge der Reaktionsprodukte und Aufnahme des Rückstandes in Wasser wurde das Jod mit Quecksilberchlorid ausgefällt. Im Filtrat konnte durch Kalomel Ameisensäure nachgewiesen werden.

Digitized by Google

b) Auf die freie Oxymethylenverbindung. Wird die warme, wäßrig-methylalkoholische Lösung von 3 g Oxymethylen-(naphthyl-2)-aceto-nitril, der etwas mehr als die berechnete Menge Natronlauge zugefügt ist, mit einer methylalkoholischen Lösung von 1—1,5 g Jod portionsweise versetzt, so fällt unter Braunrotfärbung der Flüssigkeit ein gelber Niederschlag aus, der filtriert und mit Alkohol gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man einheitliche gelbe, bei 204° schmelzende Nadeln. Ausbeute 0,3—0,5 g.

Den nämlichen gelben Körper erhält man bei der Einwirkung von Jod und Natriummethylat auf die methylalkoholische Lösung des (Naphthyl-2)-aceto-nitrils: man löst 1 Mol Naphthyl-aceto-nitril in Methylalkohol und gibt in Teilen abwechselnd mit der ätherischen Lösung von 2 Mol Jod unter Eiskühlung die entsprechende Menge, d. h. 2 Atome Natrium, in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst, hinzu. Aus der sich allmählich braun färbenden Lösung fallen gelbe Nädelchen aus. (Schmelzpunkt aus Eisessig 204°.) (25—40 Proc. der Theorie.) — In beiden Fällen ist das *symmetrische Di(naphthyl-2)-dicyan-äthylen* (III) entstanden.

Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Eisessig schwer, dagegen in Chloroform und Benzol leicht löslich; sie mußte im Sauerstoffstrom verbrannt werden.

0,1511 g Subst.: 0,4810 g CO_2, 0,0606 g H_2O. — 0,1211 g Subst.: 10,0 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{24}H_{14}N_2$	Ber. C 87,24	H 4,27	N 8,48
	Gef. „ 86,85	„ 4,48	„ 9,42.

Die Reduktion des Formyl-(naphthyl-2)-essigesters.

Sie erfolgt genau wie beim 1-Isomeren. Das Rohprodukt der Reduktion wurde durch Kochen mit wäßriger 10-proc. Kalilauge zur α-(Naphthyl-2)-β-oxy-propionsäure verseift. Eine weitere Menge wurde durch Ansäuern des Sodaauszugs von der Entsäuerung der ersten Ätherlösung erhalten. Aus Wasser krystallisiert die Säure in farblosen, büschelförmig angeordneten Krystallen vom Schmelzp. 154—156°.

0,1003 g Subst.: 0,2657 g CO_2, 0,0523 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_3$	Ber. C 72,2	H 5,59
	Gef. „ 72,27	„ 5,84.

Digitized by Google

Anilid des Formyl-naphthyl-2-essigsäureäthylesters. Darstellung ähnlich wie beim 1-Isomeren. Aus verdünntem Alkohol blaßgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 91—92°. Die Substanz entfärbt Brom; mit Eisenchlorid wird die äthylalkoholische Lösung des Körpers nach längerer Zeit braungrün.

0,1856 g Subst.: 7,9 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N$ Ber. N 4,42 Gef. 4,76.

1-Phenyl-4-(naphthyl-2′-)-5-pyrazolon (IV).

Dargestellt aus 1,6 g Formyl(naphthyl-2-)essigester und 0,6 g Phenylhydrazin in absolutem Alkohol durch tagelanges Stehen im Eisschrank. Die nach Verjagen des Alkohols erhaltene Schmiere wurde durch Auswaschen mit wenig Aceton fest. Aus Alkohol krystallisieren farblose filzige Nädelchen vom Schmelzp. 219—220°.

0,0862 g Subst.: 0,2520 g CO_2, 0,0391 g H_2O. — 0,1497 g Subst.: 13,7 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{19}H_{14}ON_2$	Ber. C 79,69	H 4,93	N 9,79
	Gef. „ 79,75	„ 5,07	„ 10,0.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Formyl-(naphthyl-2)-essigesters. Man kocht 1 g Ester mit 0,8 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 75 ccm Alkohol, bis das Dinitrophenylhydrazin sich gelöst hat. Die rote Lösung scheidet beim Erkalten und Einengen 1,5 g gelbes Reaktionsprodukt ab; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man orangegelbe Krystalldrusen, die bei 110° sintern und zwischen 115—118° schmelzen. Das Hydrazon löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von Kaliumbichromat zuerst in Dunkelviolett, dann in dunkelrot umschlägt. Beim Erwärmen des Hydrazons über den Schmelzpunkt tritt keine Alkoholabspaltung ein.

0,1840 g Subst.: 0,4009 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 0,1634 g Subst.: 19,7 ccm N (18,5°, 733 mm).

$C_{21}H_{18}O_6N_2$	Ber. C 59,70	H 4,30	N 13,27
	Gef. „ 59,44	„ 4,44	„ 13,43.

---

3. Über Esterkondensationen des Benzylcyanids;

von *Wilhelm Wislicenus* †, *Hugo Eichert* und *Marianne Marquardt.*

Durch Verwendung von trocknem Natriumäthylat als Kondensationsmittel erhielten Walther und Schickler[1]) aus Benzoesäureäthylester und Benzylcyanid das *Cyandesoxybenzoin*

[1]) J. pr. 55, 318 (1897); Bodroux stellte das Cyandesoxybenzoin in 95-proc. Ausbeute mit Benzylcyanidnatrium und Benzoylchlorid dar (C. r. 152, 1595 [1911]).

Digitized by Google

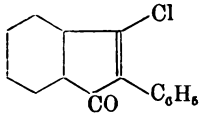
$C_6H_5.CO.C.H.(CN).C_6H_5$ bzw. $C_6H_5C(OH):C(CN).C_6H_5$ in nur 20-proc. Ausbeute. Die Anwendung von metallischem Kalium unter Benzol als Lösungsmittel ergab auch hier[1]) wieder eine wesentliche Steigerung der Ausbeute (auf 80 Proc). Anilin reagiert mit dem Cyandesoxybenzoin normal unter Bildung des *Anils* $C_6H_5C(:N.C_6H_5).C.H(CN).C_6H_5$.

Die aus dem Nitril dargestellten *Benzoylphenylessigester* $C_6H_5.CO.CH.(COOR).C_6H_5$ (I) ergaben erst dann Eisenchloridreaktion, wenn man die benzolische oder ätherische Lösung einen Tag lang stehen ließ. Es zeigt sich also hier Desmotropieerscheinung, der geringen Farbintensität nach unter schwacher Beteiligung der Enolform. Sie wurde für den Methylester durch Titration mit Brom in Methylalkohol und in der Schmelze zu 4—5 Proc. bestimmt. Trägt man das unbeständige Kaliumsalz des Aethylesters in eiskalte überschüssige 25-proc. Schwefelsäure ein, so wird ein enolreicher Niederschlag erhalten, dessen alkoholische Lösung intensive tief blauviolette Eisenchloridreaktion gibt. Beim Aufbewahren, rascher beim Schmelzen, ebenso beim Umkrystallisieren erhält man wieder die gewöhnliche (= Keto-)Form.

Anilin reagiert mit dem Benzoylphenylessigester unter Bildung des *Säureanilids* $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. Mit Phenylhydrazin liefert der Ester in alkoholischer Lösung das Phenylhydrazon, dagegen bei höherer Temperatur, wie zu erwarten, *1,3,4-Triphenylpyrazolon.* Mit Phosphorpentachlorid entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5.C(Cl):C(C_6H_5).COOC_2H_5$$

$$\xrightarrow{-C_2H_5OH}$$



II.

1-Chlor-2-Phenylindon (II).

Daneben bildet sich *Benzoylphenylchloressigester* $C_6H_5.CO.C.Cl(C_6H_5).COOC_2H_5$ (III), ebenso wie beim 2-Phenylindandion[2]) mit PCl_5 einfache Substitution beobachtet wurde.

Benzoylbenzoesäureäthylester kondensiert sich mit Benzylcyanid bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumäthylat mit

[1]) W. Wislicenus, B. 41, 3334 (1908).
[2]) Nathanson, B. 26, 2580 (1893).

Digitized by Google

fast theoretischer Ausbeute zum (*Benzoylbenzoyl*)-*phenyl-acetonitril* ($C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.).CH(CN).C_6H_5$ (IV). Das Kondensationsprodukt zeigte je nach Wahl des Lösungsmittels beim Umkrystallisieren verschiedene Schmelzpunkte, dagegen übereinstimmende Analysenwerte (vgl. Versuchsteil).

Aus der Lösung in n/2-Kalilauge fallen die beiden Isomeren beim Ansäuern wieder unverändert aus. Keine der beiden Substanzen gibt eine Eisenchloridreaktion. Die Verhältnisse sind noch nicht hinreichend geklärt.

Der Verseifung, auch unter den schärfsten Bedingungen, widersteht das (Benzoylbenzoyl)-phenyl-acetonitril mit großer Hartnäckigkeit.

Dieses Verhalten erinnert an den Fall des nach V. Meyer[1]) auch ungemein schwer verseifbaren Triphenylacetonitrils. Wenn man trocknen Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des neuen Nitrils einleitet, so fallen weiße Krystalle aus, die eine lockere Additionsverbindung mit Chlorwasserstoff darzustellen scheinen[2]) und leicht das Nitril zurückbilden. Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin, Anilin, Semicarbazid und Hydroxylamin sind gegen das Nitril vollständig wirkungslos. Der einzige Abkömmling, welcher erhalten werden konnte, war das Methylierungsprodukt.

Die Kondensation von Benzylcyanidnatrium nach Bodroux[3]) mit der Ketogruppe der Benzoylbenzoesäure gelang nicht.

Aus *Isobuttersäureester* entsteht bei der Kondensation mit Benzylcyanid das *Isobutyryl-phenyl-acetonitril* $(CH_3)_2.CH.CO.CH(CN).C_6H_5$ (V). Die besten Ausbeuten werden durch Verwendung von 2 Atomen Kalium in ätherisch-alkoholischer Lösung erhalten. Das Nitril gibt eine schwache, rasch verschwindende, moosgrüne Eisenchloridreaktion; es reagiert glatt mit Brom, mit Phenylhydrazin und sonstigen Reagenzien auf Ketogruppen. Dagegen setzten sich Anilin und Homologe mit dem Nitril trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht um; ebensowenig konnte eine Methylierung erzielt werden. Zur Verseifung und Veresterung wurde zunächst unter Wasser-

[1]) B. 28, 2782 (1895). Vgl. auch Neure, A. 250, 147 (1888).

[2]) Vgl. z. B. die unbeständige Verbindung aus Acetonitril und Salzsäure und das analoge Produkt aus o-Cyanbenzylessigester und Salzsäure, J. Hausmann, Dissertation Universität Berlin (1889).

[3]) Bl. IX, 758—761 (1911).

Digitized by Google

ausschluß der salzsaure Iminoäther hergestellt und letzterer dann unter Fernhaltung freier Säure durch Wasser zerlegt. Es entstand so der *α-Phenyl-γ-dimethyl-acetessigester* bzw. der entsprechende Methylester $(CH_3)_2.CH.CO.CH.C_6H_5.COOR$ (VI). Daraus ließ sich die zugehörige freie Säure gewinnen. — Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat, Semicarbazidchlorhydrat reagierten mit den Estern leicht unter Ringschluß zu den entsprechenden Pyrazolonen. Primäre aromatische Amine wirken auch auf die α-Phenyl-γ-dimethylacetessigester nicht ein.

Die neuen Ester geben intensive Eisenchloridreaktion. Durch direkte Bromtitration des Äthylesters nach K. H. Meyer wurde festgestellt, daß der Ester einen höheren Enolgehalt aufweist, als der Acetessigester; es wurden 19,71 Proc. Enolform gefunden (Acetessigester 7,71 Proc.).

Durch Säurespaltung (Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali) zerfällt der α-Phenyl-γ-dimethylacetessigester in Alkohol, Phenylessigsäure und Isobuttersäure. Die Ketonspaltung ergibt Kohlensäure, Alkohol und das von Blaise[1]) erhaltene *Isopropylbenzylketon* $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.C_6H_5$.

Bei der Darstellung des *Diphenylacetylphenylacetonitrils* $(C_6H_5)_2.CH.CO.CH(CN).C_6H_5$ (VII) aus Diphenylessigester und Benzylcyanid bei Gegenwart von Kaliumäthylat muß man, da das zunächst gebildete Kaliumsalz $(C_6H_5)_2.CH.C(OK):C(CN).C_6H_5$ durch verdünnte Säure leicht in die Ausgangsmaterialien wieder gespalten wird, durch einen Kohlensäurestrom unter Eiskühlung zersetzen. Zwar tritt auch hierbei immer noch Spaltung ein, doch ließ sich so das Kondensationsprodukt wenigstens in einer Ausbeute von 15—20 Proc. gewinnen. Das Nitril zeigt keine Eisenchloridreaktion. Mit Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat entstanden die entsprechenden Hydrazone; Anilin reagierte nicht. Durch Verseifung und Veresterung (wieder über den salzsauren Iminoäther) bildete sich der α-Phenyl-γ-diphenylmethyl-acetessigester $(C_6H_5)_2.CH.C(OH):C.C_6H_5.COOC_2H_5$ (VIII), welcher rotviolette Eisenchloridreaktion gab. Hydrazinhydrat reagierte mit dem Ester unter Bildung des *3-Diphenylmethyl-4-phenylpyrazolons.*

---

[1]) C. r. **132**, 480 (1901), Bl. (4) VII, 655 (1910) und A. Ch. (8) XXVIII, 322 (1913).

Digitized by Google

Versuche.

Cyandesoxybenzoin (E).[1])

23,5 g von der Kruste befreites, zerschnittenes Kalium werden unter 200 ccm heißem Benzol geschmolzen und durch Schütteln fein verteilt. Man läßt etwas erkalten und gibt nach und nach ein Gemisch von 60 g säurefreiem Benzoesäureester und 46,8 g Benzylcyanid zu. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung färbt sich die Flüssigkeit gelbrot; bald setzt sich ein gelber krystalliner Niederschlag in reichlicher Menge ab. Man läßt über Nacht stehen, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbad, schüttelt mit Eiswasser aus und säuert die wäßrige Schicht mit verdünnter Schwefelsäure an. Das ausfallende hellgelbe Öl wird mit Äther aufgenommen. Nach Aufarbeiten der ätherischen Lösung wurden als fester Rückstand 70 g = 80 Proc. d. Th. an Cyandesoxybenzoin erhalten. Aus Eisessig: farblose, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 91—92°.[2])

Anil: 2 g Cyanid werden mit 1,3 g frisch destilliertem Anilin $^1/_2$ Stunde im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt aus Alkohol umkrystallisiert hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 201° dar.

0,1376 g Subst.: 11,7 ccm N (13°, 727 mm).

$C_{21}H_{16}N_2$ Ber. N 9,5 Gef. N 9,6.

Benzoylphenylessigsäureäthylester (I)[3]).

Man leitet trocknes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Nitrils unter Zufügen der berechneten Menge Wasser. Am andern Tag dampft man auf die Hälfte ein, wobei sich reichlich Salmiak ausscheidet, versetzt mit Eiswasser und äthert aus. Die vom Äther befreite Lösung hinterließ den Ester als krystallinen Rückstand. Feine Nädelchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 90—91°. Siedepunkt bei 13 mm: 220—225°. Eisenchloridreaktion tritt in ätherisch-alkoholischer Lösung erst nach 20 Stunden auf (rotviolette Färbung); etwas rascher erfolgt die teilweise Enolisierung in Benzol.

---

[1]) Die mit „E." bezeichneten Versuche hat Herr Dr. Eichert, die mit „M." bezeichneten Frl. Dr. Marquardt durchgeführt.

[2]) Walther u. Schickler geben 87—90° an (J. pr. 55, 308 [1897]), Bodroux (C. r. 151, 1358 [1910]) 93—94°.

[3]) Walther und Schickler, J. pr. 55, 318 (1897).

Digitized by Google

Als Nebenprodukt trat in geringer Menge das auch schon von W. u. Sch. beschriebene Amid (Schmelzp. 172—173°) auf.

Das Kaliumsalz des Benzoylphenylessigsäureäthylesters wird aus berechneten Mengen Kalium, Alkohol und Ester in absolut ätherischer Lösung als weißer krystalliner Niederschlag erhalten, der durch Wasser sofort hydrolysiert wird.

0,2492 g Subst.: 0,0725 g K_2SO_4.

$C_{17}H_{15}O_3K$	Ber. K 12,74	Gef. K 13,06.

Benzoylphenylessigsäuremethylester.

Aus Cyandesoxybenzoin, welches in absolutem Methylalkohol gelöst ist, durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas. Aus Methylalkohol farblose, sternförmig gruppierte Prismen vom Schmelzp. 74—75°.

0,1436 g Subst.: 0,3973 CO_2, 0,0730 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$	Ber. C 75,6	H 5,5
	Gef. „ 75,5	„ 5,7.

Benzoylphenylacetanilid.

3 g Benzoylphenylessigsäureäthylester und 1,1 g Anilin werden im Ölbad auf 185° erhitzt. Die entstandene braunrote zähflüssige Masse wird nach Erkalten mit wenig Äther verrieben; man saugt die so erhaltenen fast farblosen Krystalle ab und wäscht mit Äther nach. Aus Alkohol feine farblose Nädelchen, die bei 168° schmelzen. Das Anilid ist schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol.

0,1591 g Subst.: 0,4651 g CO_2, 0,0799 g H_2O. — 0,1626 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$	Ber. C 80,0	H 5,4	N 4,4
	Gef. „ 79,8	„ 5,6	„ 4,68.

Phenylhydrazon des Benzoylphenylessigsäureäthylesters.

Dargestellt aus 3 g Ester und 1,2 g Phenylhydrazin durch 5-minutenlanges Kochen in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol farblose Nädelchen vom Schmelzp. 173—174° (u. Zers.). Mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid rotviolette Färbung.

0,1045 g Subst.: 7,4 ccm N (17°, 729 mm).

$C_{23}H_{22}O_2N_2$	Ber. N 7,8	Gef. N 7,9.

1,3,4Triphenylpyrazolon. 2 g Ester und 0,8 g Phenylhydrazin werden auf 110—115° erhitzt. Unter Gasentwicklung wird die Masse fest und gelbbraun. Man verreibt nach dem Erkalten mit Äther und saugt ab. Ausbeute 1,9 g vom Schmelzp. 193—194°. Aus Alkohol fast farblose Blättchen von undeutlicher Struktur. Auf Zusatz von Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Pyrazolons erhält man eine schokoladebraune Kupferverbindung, ähnlich wie beim Phenylmethylpyrazolon.

Digitized by Google

0,1329 g Subst.: 0,3815 g CO_2, 0,0653 g H_2O. — 0,1830 g Subst.: 15,6 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$	Ber. C 78,5	H 5,4	N 9,0
	Gef. „ 78,3	„ 5,5	„ 9,4.

Einwirkung von PCl_5 auf Benzoylphenylessigsäureäthylester.

5 g Ester wurden auf dem Wasserbad geschmolzen und in die Schmelze 3,9 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung färbte sich die Flüssigkeit tief orangegelb. Man erwärmte, bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden war und die Gasentwicklung aufgehört hatte. Dann wurde mit Wasser und Äther versetzt und so lange unter Zusatz kleiner Mengen verdünnter Sodalösung im Scheidetrichter geschüttelt, bis die wäßrige Schicht alkalisch reagierte. Nach Aufarbeiten der gelben ätherischen Lösung hinterblieb ein gelbrotes, nicht erstarrendes Öl. Bei der Destillation ging bei 13 mm und 205—210° ein zähflüssiges orangerotes Öl über, das ganz allmählich teilweise erstarrte. Die gelbroten Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert: schöne orangerote, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 93—94°. Leichtlöslich Äther, Petroläther, Benzol Eisessig. Die Analysen ergaben, daß das 1-Chlor-2-Phenyl-indon (II) vorliegt:

0,1502 g Subst.: 0,4108 g CO_2, 0,0552 g H_2O. — 0,1578 g Subst.: 0,4311 g CO_2, 0,0573 g H_2O. — 0,1775 g 0,1039 g AgCl.

$C_{15}H_9OCl$	Ber. C 75,0		H 3,8		Cl 14,5
	Gef. „ 74,6	74,5	„ 4,1	4,0	14,5.

Das Filtrat von den gelbroten Krystallen erwies sich als ein Gemisch von Chlorphenylindon und Benzoylphenylchloressigester.

Benzoylphenylchloressigester (III).

In eine Chloroformlösung von 3 g Benzoylphenylessigester wird in der Kälte Chlor eingeleitet. Die Lösung wird gelb; nach 2—3-stündigem Einleiten läßt man noch 3 Stunden stehen. Man schüttelt mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion, trocknet die farblose Chloroformlösung und verdampft das Chloroform. Es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Öl, das unter vermindertem Druck bei 225—230°/12 mmm übergeht. Ausbeute 2,5 g. Das Öl erstarrt ganz allmählich. Aus Petroläther umkrystallisiert: Nadeln vom Schmelzp. 44—45°.

Digitized by Google

0,1427 g Subst.: 0,3515 g CO_2, 0,0697 g H_2O. — 0,2351 g Subst.: 0,1161 g AgCl.

$C_{17}H_{15}O_3Cl$	Ber. C 67,4	H 5,0	Cl 11,7
	Gef. „ 67,2	„ 5,4	„ 12,2.

(*Benzoylbenzoyl*)-*phenyl-acetonitril* (IV) (M).

Die sorgfältig von Krusten befreite, auf 1 Atom berechnete Menge Kalium wurde in absolutem, über Natrium destilliertem Alkohol (10-fache Menge) gelöst, 1 Mol Benzoylbenzoesäureester[1]) zugesetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Die Lösung wird allmählich gelblich und dann auf Zusatz von 1 Mol Benzylcyanid dunkelrot. Nach 1—2-stündigem Erhitzen, oft aber auch schon nach 15—20 Minuten scheidet sich das Kondensationsprodukt in Form gelblicher Nädelchen ab und es bildet sich ein dicker Krystallbrei. Man saugt nach eintägigem Stehen ab, wäscht mit Äther, löst in Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Das freie ölige Nitril wird in Äther aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als bald erstarrendes Öl. Aus Alkohol umkrystallisiert farblose feine Nädelchen bzw. rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 214°; dagegen erhält man aus Benzol kleine weiße Krystallhäufchen vom Schmelzp. 188° (eine eigentliche Krystallform ist hier nicht zu erkennen). Der Körper ist schwer löslich in Wasser und und Ligroin, sehr leicht löslich in Äther, Xylol und Eisessig. Aus dem Filtrat vom Kaliumsalz ließ sich noch etwas Benzoylbenzoylphenylacetonitril gewinnen. Gesamtausbeute 97—98 Proc.

Analysen des bei 214° schmelzenden Nitrils: 0,2023 g Subst.: 0,6013 g CO_2, 0,0910 g H_2O. — 0,1544 g Subst.: 0,4599 g CO_2, 0,0692 g H_2O. — 0,2020 g Subst.: 7,8 ccm N (16,5°, 735 mm).

$C_{22}H_{15}O_2N$	Ber. C 81,2	H 4,6	N 4,3
	Gef. „ 81,09, 81,26	„ 5,03, 5,02	„ 4,33.

Analysen des bei 188° schmelzenden Nitrils: 0,1732 g Subst.: 0,5145 g CO_2, 0,0808 g H_2O. — 0,1588 g Subst.: 0,4732 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,1554 g Subst.: 0,4628 g CO_2, 0,0735 g H_2O. — 0,2526 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{22}H_{15}O_2N$	Ber. C 81,2	H 4,6	N 4,3
	Gef. „ 81,04, 81,3, 81,2	„ 5,2, 5,38, 5,29	„ 4,26.

[1]) Darstellung nach B. **41**, 3631 (1908).

Digitized by Google

C-Methyl-benzoylbenzoyl-phenylacetonitril.
$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . CO . C(CH_3) . (CN) . C_6H_5$.

Die Methylierung vollzieht sich leicht, wenn man zur Kaliumverbindung des Benzoylbenzoylphenylacetonitrils in wäßriger Lösung einen geringen Überschuß von Dimethylsulfat zusetzt und eine Stunde schüttelt. Es scheidet sich ein flockiger weißer Niederschlag aus. Zur Entfernung überschüssigen Dimethylsulfats erwärmt man eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, setzt nach dem Abkühlen einen geringen Überschuß von Alkali zu, um etwa unverändertes Nitril zu lösen und saugt den Niederschlag ab. Aus Methyl- oder Äthylalkohol schöne prismatische Kryställchen, die bei 145° schmelzen und in Äther und Benzol leicht löslich sind.

0,1437 g Subst.: 0,4279 g CO_2, 0,0703 g H_2O. — 0,2302 g Subst.: 8,9 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$	Ber. C 81,4	H 5,0	N 4,1
	Gef. „ 81,24	„ 5,4	„ 4,2.

Isobutyryl-phenylacetonitril (V).

In einem trocknen mit Rückflußkühler versehenen Kolben löst man die auf 2 Atome berechnete Menge Kalium in 5 Mol ganz absolutem Alkohol, fügt einen Überschuß von absolutem Äther und 1 Mol frisch destillierten Isobuttersäureester hinzu und läßt das Gemisch einige Zeit unter Eiskühlung stehen. Dann versetzt man mit 1 Mol frisch destilliertem Benzylcyanid und stellt 24 Stunden in eine Kältemischung. Meist scheidet sich ein ganz geringer gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, der wäßrige Auszug mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl geht bei 13 mm Druck zwischen 150 und 160° über. Bei einer nochmaligen Destillation besitzt es den Siedepunkt 154—156°. Ausbeute 70 Proc.

0,1584 g Subst.: 0,4457 g CO_2, 0,1043 g H_2O. — 0,1601 g Subst.: 11,3 ccm N (29°, 731 mm).

$C_{12}H_{13}ON$	Ber. C 77,0	H 6,9	N 7,5
	Gef. „ 76,8	„ 7,3	„ 7,4.

α-Brom-isobutyrylphenylacetonitril. Aus dem Nitril und Brom (1 Mol) in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung wird rasch entfärbt, erwärmt sich stark und spaltet reichlich Bromwasserstoff ab. Man dunstet das Chloroform bei Zimmertemperatur ab, wobei die Masse zu einem gelblichweißen Krystallbrei erstarrt, der von anhaftenden Ölresten abgenutscht werden kann. Aus Alkohol weiße Nädelchen vom Schmelzp. 192°.

Digitized by Google

0,1971 g Subst.: 0,1374 g AgBr.

$C_{12}H_{12}ONBr$ Ber. Br 30,0 Gef. 29,67

Phenylhydrazon des Isobutyrylphenylacetonitrils. Aus äquimolekularen Mengen Nitril und Phenylhydrazin durch Zusammenschmelzen bei 150°. Aus Petroläther feine verfilzte weiße Nädelchen vom Schmelzp. 109°.

0,1282 g Subst.: 18,5 ccm N (27°, 736 mm).

$C_{18}H_{19}N_3$ Ber. N 15,1 Gef. 15,4

Hydrazon. Darstellung wie Phenylhydrazon. Aus Benzol weiße verfilzte Nädelchen, die bei 102° schmelzen.

0,1168 g Subst.: 0,3057 g CO_2, 0,0783 g H_2O. — 0,0716 g Subst.: 14,0 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{12}H_{15}N_3$	Ber. C 71,6	H 7,4	N 20,9
	Gef. „ 71,4	„ 7,5	„ 21,27.

Oxim. Dargestellt aus Nitril und Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Kaliumacetat durch mehrtägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Benzin (Siedep. 80—100°) äußerst feine verfilzte weiße Nädelchen vom Schmelzp. 85°.

0,0947 g Subst.: 11,9 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{12}H_{14}ON_2$ Ber. N 13,8 Gef. N 14,13.

Semicarbazon. Aus Benzol kleine weiße Nädelchen, die bei 147° schmelzen.

0,0507 g Subst.: 10,5 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{13}H_{16}ON_4$ Ber. N 22,9 Gef. N 22,9.

α-Phenyl-γ-dimethyl-acetessigsäureäthylester (VI).

Das Nitril wird in etwa der doppelten Menge absolutem Äthylalkohol gelöst, und dann zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, schließlich unter Eiskühlung ein lebhafter Strom stark getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Man läßt über Nacht stehen, wobei sich der salzsaure Iminoäther abzuscheiden beginnt, wiederholt das Einleiten von Salzsäuregas und läßt dann 8 Tage im Vakuumexsikkator über Kalilauge stehen. Sodann fügt man zum Reaktionsgemisch noch etwas absoluten Alkohol und die zur Zersetzung des Iminoäthers berechnete Menge Wasser und erwärmt auf dem Wasserbad; es erfolgt sofort starke Salmiakausscheidung. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Äther geschüttelt, die ätherische Schicht mit Sodalösung gewaschen. Nach der Aufarbeitung erhält man ein stickstofffreies, gelbes Öl, dessen Hauptmenge bei 13 mm Druck

Digitized by Google

zwischen 150—160° übergeht. Ausbeute etwa 60 Proc. Der Ester zeigt rotviolette Enolreaktion.

0,1490 g Subst.: 0,3913 g CO_2, 0,1056 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber. C 71,8	H 7,7
	Gef. „ 71,65	„ 7,9.

α-Phenyl-γ-dimethylacetessigsäuremethylester. Darstellung genau wie beim Äthylester. Aus Methylalkohol weiße Täfelchen vom Schmelzp. 52°. Rotviolette Eisenchloridreaktion.

0,1579 g Subst.: 0,4099 g CO_2, 0,1045 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3$	Ber. C 70,9	H 7,3
	Gef. „ 70,82	„ 7,4.

α-Phenyl-γ-dimethyl-acetessigsäure. Wird gewonnen durch Erhitzen der Ester in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure. Feine, weiße Nädelchen aus Alkohol; Schmelzp. 159°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig; schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heißem Wasser.

0,1162 g Subst.: 0,2970 g CO_2, 0,0734 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$	Ber. C 69,9	H 6,8
	Gef. „ 69,73	„ 7,06.

3-Isopropyl-1,4-diphenylpyrazolon. Aus Ester und Phenylhydrazin durch Zusammenschmelzen bei 120°. Aus Benzol weiße Nädelchen vom Schmelzp. 191°.

0,1537 g Subst.: 0,4381 g CO_2, 0,0947 g H_2O. — 0,1354 g Subst.: 12,8 ccm N (28°, 733 mm).

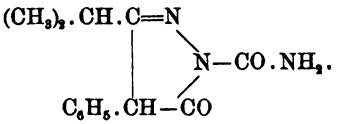
$C_{18}H_{18}ON_2$	Ber. C 77,7	H 6,5	N 10,1
	Gef. „ 77,7	„ 6,9	„ 10,0.

3-Isopropyl-4-phenylpyrazolon. Darstellung nach der Schmelzmethode mit Hilfe von Hydrazinhydrat. Weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 192°, aus Benzol.

0,1406 g Subst.: 0,3669 g CO_2, 0,0886 g H_2O. — 0,1149 g Subst.: 14,1 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{12}H_{14}ON_2$	Ber. C 71,3	H 6,9	N 13,8
	Gef. „ 71,2	„ 7,05	„ 13,89.

3-Isopropyl-4-phenyl-1-carbonamido-pyrazolon,



Man löst den α-Phenyl-γ-dimethylacetessigester in Alkohol, versetzt mit einem Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat in Wasser und der ent-

Digitized by Google

sprechenden Menge Kaliumacetat. Dann läßt man mehrere Tage stehen; es scheiden sich feine weiße Nadeln aus, wobei die Mutterlauge eine graublaue Farbe annimmt. Beim Schmelzen und Lösen der Krystalle tritt diese Farbe wieder auf, kann aber durch Kochen mit Tierkohle entfernt werden. Man krystallisiert aus Benzol um. Die Substanz schmilzt bei 187°, erstarrt wieder bei 188—189°, um dann erst bei 318—320° nochmals zu schmelzen.

0,1387 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0757 g H_2O. — 0,0840 g Subst.: 12,9 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N_3$	Ber. C 63,7	H 6,1	N 17,1
	Gef. „ 63,8	„ 6,1	„ 17,3.

Ketonspaltung des α-Phenyl-γ-dimethylacetessigesters.

Der Ester wird mit 25-proc. Schwefelsäure 24 Stunden erhitzt, bis das in der Säure suspendierte Öl keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Das ausgeätherte Öl ging bei der zweiten Destillation bei 232—235° über. Blaise[1]) gibt für Isopropylbenzylketon den Siedep. 234° an.

0,1834 g Subst.: 0,5460 g CO_2, 0,1457 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$	Ber. C 81,5	H 8,6	
	Gef. „ 81,2	„ 8,9.	

Das Semicarbazon des Ketons schmolz bei 140—141°, in Übereinstimmung mit der Angabe von Blaise.[2])

Diphenylacetyl-phenylacetonitril (VII).

Kalium (2 Atome) wird in 5 Molen absolutem Alkohol gelöst und ein Überschuß von absolutem Äther zugesetzt. Feuchtigkeit muß peinlichst vermieden werden. Dazu kommt nach etwa 2 Stunden eine ätherische Lösung von 1 Mol Diphenylessigsäureäthylester[3]), worauf sich ein außerordentlich feiner gelber Niederschlag, offenbar das Kaliumsalz des Esters, absetzt. Setzt man dann, während in der Kältemischung gekühlt wird, 1 Mol Benzylcyanid zu, so geht der Niederschlag, be-

[1]) C. r. 132, 480 (1901).

[2]) Vgl. dazu Senderens [A. ch. (8) 28, 322 (1913)], der den Siedepunkt des Ketons zu 237°, den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 126° angibt.

[3]) Darstellung der Säure nach Klingemann [A. 275, 84 (1893)] in 90-proc. Ausbeute aus Benzilsäure. Das Verfahren von Biltz [A. 428, 240 (1922)] ergab etwas schlechtere Ausbeuten und gestaltete sich auch teurer.

Digitized by Google

sonders beim Umschütteln, langsam wieder in Lösung. Nach 24 Stunden ist nur noch ein ganz geringer Niederschlag, von dem abgesaugt wird, vorhanden. Das Filtrat wird mit Eiswasser ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes zerlegt man durch einen kräftigen Kohlensäurestrom und äthert jedesmal sofort aus, wenn eine Ölausscheidung vorhanden ist.

Um die beigemengte Diphenylessigsäure abzutrennen, wurde die ätherische Lösung des Gemisches solange mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, bis in der wäßrigen Schicht beim Ansäuern nur eine schwache Trübung entstand. Das so erhaltene, aus Alkohol krystallisierbare Produkt bildet feine weiße Nädelchen, die in Drusen zusammenliegen und bei 97° schmelzen.

0,1269 g Subst.: 0,3945 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,1263 g Subst.: 5,3 ccm N (13°, 730 mm).

$C_{22}H_{17}ON$	Ber. C 84,9	H 5,5	N 4,5
	Gef. „ 84,8	„ 5,7	„ 4,7.

Phenylhydrazon. Äquimolekulare Mengen werden im Schwefelsäurebad zusammengeschmolzen. Aus Benzol: feine, weiße, verfilzte Nädelchen, die den Schmelzp. 167° zeigen.

0,0932 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{28}H_{23}N_3$ Ber. N 10,5 Gef. N 10,6.

Hydrazon. Feine weiße Nädelchen aus Benzol. Schmelzp. 135°.

0,0781 g Subst: 9,6 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{22}H_{19}N_3$ Ber. N 12,9 Gef. N 13,4.

α-Phenyl-γ-diphenyl-acetessigester (VIII). Die Verseifung erfolgt in guter Ausbeute über den salzsauren Iminoäther nach dem oben beschriebenen Verfahren. Der Ester krystallisiert in Täfelchen vom Schmelzp. 109—110° (aus Benzin) und zeigt rotviolette Eisenchloridreaktion.

0,1097 g Subst.: 0,3225 g CO_2, 0,0612 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_3$	Ber. C 80,4	H 6,1
	Gef. „ 80,2	„ 6,24.

3-Diphenylmethyl-4-phenyl-pyrazolon. Aus obigem Ester und Hydrazinhydrat. Weiße Nadeln aus Benzol. Schmelzp. 232—233°.

0,1134 g Subst.: 0,3363 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,0932 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 737 mm).

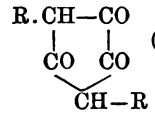
$C_{22}H_{18}ON_2$	Ber. C 81,0	H 5,5	N 8,6
	Gef. „ 80,9	„ 5,5	„ 8,6.

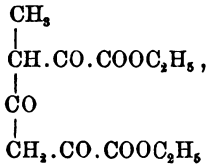
Digitized by Google

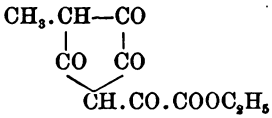
V. Ringschlußsynthesen mit Oxalester;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Fritz Melms*.

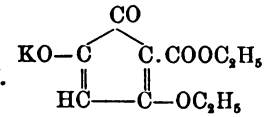
Claisen und Ewan[1]) gelang es zum ersten Male, durch Esterkondensation ein Cyclopentantrionderivat darzustellen. Die beiden Forscher erhielten aus bisubstituierten Acetonen, nämlich Diäthyl- und Dibenzylketon und Oxalester das *Dimethyl-* bzw. *Diphenylcyclopentantrion* (I). Rimini[2]) führte die analoge Reaktion beim Acetondicarbonsäureester aus. Ferner fanden Diels, Sielisch und Müller[3]), daß bei der Kondensation von 2 Molen Oxalester mit 1 Mol Methyläthylketon über den nicht faßbaren *Butanondioxalester* (II) alsbald *Methylcyclopentantrionoxalester* (III) entsteht.

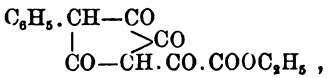
I.  (R = CH_3 oder C_6H_5),

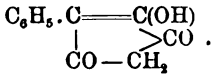
II. 

III. 

Schließlich entdeckten W. Wislicenus und Schöllkopf[4]) noch einen anderen Weg zur Darstellung von Cyclopentantrionabkömmlingen. Kondensiert man Äthoxykrotonsäureester mit Oxalester (Kondensationsmittel Kalium- oder Natriumäthylat), so spalten sich 2 Moleküle Alkohol ab, und es ergibt sich das Alkalisalz des *Äthoxy-(2)-oxy-(4)-cyclopentadienon-(5)-carbonsäureesters* (IV), eines Dienolderivats des Cyclopentantrion-carbonsäureesters.

IV.  ,

V.  ,

VI.  .

[1]) A. **284**, 245 (1895).
[2]) G. **26**, II, 375 (1896).
[3]) B. **39**, 1336 (1906).
[4]) J. pr. **95**, 269 (1917).

Digitized by Google

Die vorstehend beschriebenen Cyclopentantrionsynthesen wurden nun durch neue Versuche ergänzt. Benzylmethylketon reagiert mit 2 Molen Oxalester genau wie das oben erwähnte Äthylmethylketon. Es scheint demnach, daß monosubstituierte Acetone allgemein mit 2, disubstituierte, wie oben erörtert, mit 1 Mol Oxalester zu Derivaten des cyclischen Triketons kondensierbar sind. *Phenyl-cyclopentantrion-oxalester*, nach (V) formuliert, ist gemäß seiner Konstitution stark enolisiert und gibt intensive Eisenchloridreaktion. Vorsichtiges Erwärmen mit Alkalien liefert die zugehörige Säure, dagegen wird durch Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung des Oxalsäurerestes das *Phenyl-1-cyclopentantrion-2,4,5* erhalten. Diese Substanz ist als Monoenol (VI) zu betrachten. Sie gibt lebhafte Enolreaktion und verhält sich gegen Alkali als einbasische Säure. Charakteristisch für das Phenylcyclopentantrion ist, daß es in drei farbverschiedenen krystallisierten Modifikationen: gelb, orange und weiß auftritt.[1]) Die Nachbarschaft zweier Ketogruppen wurde durch Bildung des entsprechenden Chinoxalins nachgewiesen. Da die üblichen Ketonreaktionen stets nur einmal auftreten, scheint *eine* von den drei Ketogruppen besonders ausgezeichnet zu sein. Phenylhydrazon und Anil geben keine Eisenchloridreaktion mehr. — Mit Hilfe von Diazomethan läßt sich das Phenylcyclopentantrion leicht zum O-Methyläther methylieren.[2]) Benzaldehyd kondensiert sich mit dem Triketon zur Benzalverbindung, die noch ausgesprochenen Enolcharakter besitzt. Das p-Nitrobenzal-phenylcyclopentantrion löst sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe; in Benzol ist es gelb, in Aceton schön rot löslich. Absorptionsmessungen ergaben im sichtbaren Teil des Spektrums kontinuierliche Absorption.[3]) Aus absolutem Äthylalkohol krystallisiert die p-Nitrobenzalverbindung in gelben Nädelchen, welche 1 Mol Alkohol sehr fest gebunden enthalten. Erst bei etwa 120° erhält man ein alkoholfreies Produkt. Die alkoholhaltige Substanz gibt erst nach einiger Zeit deutlich rotbraune Eisenchloridreaktion, während die alkoholfreie Verbindung mit Eisen-

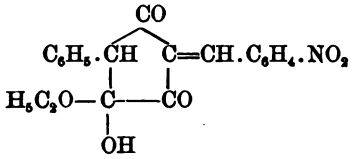
[1]) Näheres darüber im Versuchsteil.

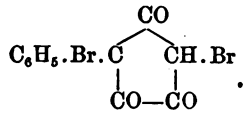
[2]) Vgl. z. B. Diels, Sielisch und Müller, B. 39, 1338 (1906).

[3]) Näheres über die Ausführung dieser Messungen und ihre graphische Darstellung siehe in der Dissertation von F. Melms (Tübingen 1921).

Digitized by Google

chlorid die nämliche Färbung sofort liefert. Es scheinen also hier ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Formylphenylessigester[1]) vorzuliegen, jedoch unterscheidet sich das Alkoholadditionsprodukt des p-Nitrobenzal-phenylcyclopentantrions durch seine wesentlich größere Beständigkeit von demjenigen des Formylphenylessigesters. Man wird ersterem die Formel (VII) zuerteilen. — Die Einwirkung von Brom auf Phenylcyclopentantrion führt zu einem Dibromprodukt, für welches die Formel (VIII) die wahrscheinlichste ist.

VII. 

VIII. 

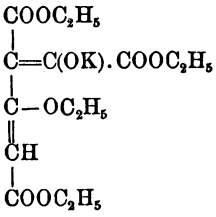
Löst man das Phenylcyclopentantrion in Alkali und säuert die Lösung wieder an, so erhält man ein schwer zu reinigendes, rotbraunes Produkt, welches nur aus Acetessigester als Lösungsmittel krystallin erhalten wurde. Der Analyse nach handelt es sich um die Bildung eines Bisproduktes (vgl. Inandion → Bindon), wobei die CO-Gruppe eines Mols in das Methylen eines andern eingegriffen hat.

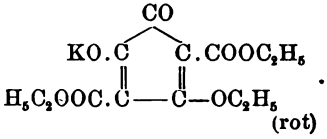
O-Äthylacetondicarbonsäureäthylester (β-Äthoxyglutaconsäureester) reagiert mit Oxalester bei Gegenwart von Kaliumäthylat unter Bildung eines gelben Kondensationsproduktes, welches sich beim Stehen an der Luft, rascher im Trockenschrank bei Temperaturen unter 100° in eine rote Substanz verwandelt. Wägungen vor und nach dieser Umwandlung ließen darauf schließen, daß 1 Mol Alkohol abgespalten worden war. Ferner ergaben die Kaliumbestimmungen des roten Endproduktes Werte, nach welchen sich im ganzen 2 Mole Alkohol abgespalten hatten; also ist hier Ringschluß unter Bildung von (X) eingetreten. Demnach dürfte in der zuerst erhaltenen gelben Substanz des Kondensationsprodukts zwischen Oxalester und O-Äthylacetondicarbonsäureester mit offener Kette (IX) vorliegen, welches hier also etwas beständiger ist, als das aus Oxalester und Äthoxycrotonester[2]), von dem eingangs die Rede war.

---

[1]) W. Wislicenus, A. **423**, 215 (1917).
[2]) J. pr. **95**, 269 (1917).

Digitized by Google

IX.  (gelb).

X.  (rot).

Versuche, aus dem so erhaltenen Kaliumsalz den freien Ester abzuscheiden, ergaben kein analysenreines Produkt. —

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Oxalester auf Natracetessigester lieferten bisher wenig gute Ergebnisse[1]) im Gegensatz zu den erfolgreichen Kondensationen von Dimethylacetessigester.[2]) Es wurde nunmehr zwar ein sehr zersetzliches Dikaliumsalz, offenbar von der Konstitution $H_5C_2OOC{=}CH.C(OK).CH{=}C(OK).COOC_2H_5$ gewonnen, aber die Isolierung des freien Esters gelang nicht.

Versuche.

Phenylcyclopentantrion-oxalsäureäthylester (V).

5,1 g Kalium wurden in 100 ccm absolutem Äther und 25 ccm über Natrium destilliertem Alkohol gelöst und nach Erkalten 19,8 g Oxalester hinzugefügt. Nach einiger Zeit wurde mit 9,0 g Benzylmethylketon in absolutem Äther versetzt; der sich ausscheidende rote Krystallbrei wurde nach 12 Stunden abgesaugt. Man erhielt so das Dikaliumsalz als rotes Pulver in einer Ausbeute von 22,2 g = 92 Proc. d. Th. Es ließ sich nicht umkrystallisieren und wurde daher zur Analyse solange mit Äther geschüttelt, bis dieser farblos blieb. Das Dikaliumsalz ist in Wasser mit roter, dauernder Farbe löslich. In Alkohol löst es sich schwer; mit Kupfer-

[1]) Vgl. z. B. Schöllkopf, Diss. Tübingen 1913; Braß, Diss. Tübingen 1904. Siehe auch Kostenbader, Diss. Tübingen 1909: Kaliumacetylaceton und Oxalester kondensieren sich nicht; dagegen tritt Kondensation bei Verwendung des Aluminiumäthylacetons ein, welches keinen ausgesprochenen Salzcharakter besitzt.

[2]) Conrad, B. 33, 3432 (1900).

Digitized by Google

acetat fällt aus der wäßrigen Lösung ein dunkelroter Niederschlag.

0,2002 g Subst.: 0,0927 g K_2SO_4.

$C_{15}H_{10}O_6K_2$	Ber. K 21,4	Gef. K 20,8.

Zur Darstellung des freien Esters wurden 5 g Dikaliumverbindung in wenig Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine ölige gelbe Masse aus, die nach dem Reiben mit dem Glasstab fast völlig erstarrte. Es wurde abgesaugt; der geringe, nicht völlig fest gewordene Anteil wurde in Äther aufgenommen; nach Verjagen des Äthers erstarrt auch dieser Teil krystallin. Ausbeute 3,7 g = 93 Proc. d. Th. Noch besser erhält man den Ester durch Übergießen des Kaliumsalzes mit konz. Salzsäure, Absaugen und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des Chlorkaliums. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet der Ester feine prismatische gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 169—170°. Leichtlöslich in Äther, Alkohol, Aceton; mäßig löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Esters eine grünbraune Färbung.

0,1465 g Subst.: 0,3352 g CO_2, 0,0564 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_6$	Ber. C 62,5	H 4,2
	Gef. „ 62,4	„ 4,3.

Phenylcyclopentantrion-oxalsäure.

5 g Ester wurden $^1/_2$ Stunde mit 100 g 10-proc. Kalilauge auf 50° erwärmt. Nach Erkalten wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Äther auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Aus dem Äther erhielt man etwa 3 g gelbrote Substanz; sie wurde in Essigester gelöst. Nach Einengen in der Kälte schied sich ein gelbrotes, bei 214° unter Zersetzung schmelzendes Krystallpulver ab. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. Die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid versetzt, gibt eine intensiv rotbraune Färbung.

0,2300 g Subst.: 0,5023 g CO_2, 0,0668 g H_2O.

$C_{13}H_8O_6$	Ber. C 60,0	H 3,1
	Gef. „ 59,6	„ 3,2.

Digitized by Google

Phenylcyclopentantrion (VI).

5 g Phenylcyclopentantrion-oxalester[1]) wurden mit 25 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Allmählich löst sich der Ester, die Flüssigkeit wird orangerot; daneben bildet sich eine braune amorphe Masse. Die siedendheiße Flüssigkeit wurde durch einen Heißwassertrichter (mit Platinkonus und Glaswolle) filtriert. Aus dem Filtrat schied sich das Phenylcyclopentantrion in gelben bis gelbbraunen Nadeln, bisweilen feinen Blättchen ab. Nach Absaugen und Abpressen auf Ton betrug die Ausbeute 1 g = 31 Proc. d. Th. Gelbe Nadeln aus Benzol; Schmelzp. 167°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther, Essigester, Alkohol. In Benzol in der Wärme leichter löslich, als in der Kälte; man engt beim Umkrystallisieren das Lösungsmittel zweckmäßig in der Kälte ein; ein längeres Stehenlassen mit dem Lösungsmittel ist zu vermeiden, da die Substanz sich sonst orangerot färbt (siehe unten). — Die wäßrige Lösung reagiert intensiv sauer auf Lackmus. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Die alkoholische Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv rotbraune Farbreaktion. — Versetzt man die essigsaure Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Lösung. Gibt man zu dieser Natronlauge, so entsteht eine tiefblaue Lösung, die rasch über grün verblaßt.[2])

0,1668 g Subst.: 0,4317 g CO_2, 0,0653 g H_2O.

$C_{11}H_8O_3$	Ber. C 70,2	H 4,2
	Gef. „ 70,6	„ 4,4.

Das Phenylcyclopentantrion zeigt eine merkwürdige Art von Farbverschiedenheit. Wenn man die, wie oben beschrieben, durch Umkrystallisieren aus Benzol erhaltenen *gelben* Krystalle einige Zeit mit wenig Wasser kocht oder dieselben zum Schmelzen erwärmt und die Schmelze erstarren läßt, so bekommt man *orangerote* Nädelchen mit starkem Oberflächenglanz,

[1]) oder sein Dikaliumsalz.
[2]) Vgl. Claisen, A. 284, 253 (1894).

Digitized by Google

die sich unter Beibehaltung ihrer Farbe aus Benzol umkrystallisieren lassen, denselben Schmelzpunkt wie die gelbe Form und die gleiche Eisenchloridreaktion zeigen. Löst man die orangerote Substanz in absolutem Alkohol und läßt denselben langsam verdunsten, so erhält man lange, fast *farblose* Nadeln; diese entstehen auf die gleiche Weise aus dem gelben Produkt, einfacher jedoch, wenn man die gelbe Substanz einige Zeit in einer Alkohol-Atmosphäre stehen läßt. Auch dieser Körper läßt sich mit fast rein weißer Farbe aus Benzol umkrystallisieren; er zeigt ebenfalls den Schmelzp. 167°[1]) und die rotbraune Eisenchloridreaktion. Mischproben der 3 Substanzen ergaben keinerlei Schmelzpunktsdepression.

0,1518 g Subst.: 0,3896 g CO_2, 0,0588 g H_2O. — 0,1597 g Subst.: 0,4086 g CO_2, 0,0625 g H_2O. — 0,1716 g[2]) Subst.: 0,4442 g CO_2, 0,0660 g H_2O.

$C_{11}H_8O_3$	Ber. C 70,2	H 4,2
	Gef. „ 70,0, 69,8, 70,6	„ 4,3, 4,2, 4,3.

0,3707 g der orangeroten Substanz gaben in 22,27 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,580°.

$C_{11}H_8O_3$ Ber. Mol.-Gew. 188 Gef. Mol.-Gew. 196.

In Natronlauge ist die Verbindung mit braunroter Farbe löslich, läßt sich jedoch mit Säuren nicht mehr ausfällen, da sich ein Bisprodukt bildet (vgl. später). Gegen n/10-Natronlauge (in der Wärme titriert) verhält sie sich als einbasische Säure:

0,2506 g Subst. verbrauchten 13,37 ccm NaOH. Ber. für 1 Mol 13,33
0,2259 g „ „ 10,85 „ „ „ „ 1 „ 10,96.

Phenylhydrazon. Dargestellt aus dem orangeroten Produkt mit einem Überschuß von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure in der Wärme. Aus Alkohol krystallisiert: schöne goldgrüne glänzende Schüppchen, die bei 241° schmelzen.

0,1267 g Subst.: 11,8 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,1 Gef. N 10,3.

Die Substanz ist in Alkalien unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Anil. Fällt sofort aus beim Zusammengeben der Komponenten in warmem Eisessig. Aus Benzol krystallisiert das Anilin schönen orangeroten, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 172°. Unlöslich in Kalilauge. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung; kocht man aber die Lösung, so erhält man eine Grünfärbung.

---

[1]) Hierbei färbt sich die Schmelze orangerot.
[2]) Präparat der farblosen Form.

Digitized by Google

0,1606 g Subst.: 8,2 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,5.

p-Tolil. Die aus Benzol umkrystallisierte Substanz von ziegelroter Farbe schmilzt bei 195—196°. Verhalten zu Kalilauge und Eisenchlorid wie Anil.

0,1576 Subst.: 7,3 ccm N (21°, 732 mm).

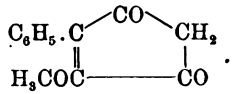
$C_{18}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 5,1.

Chinoxalin. Dargestellt aus Phenylcyclopentantrion und o-Phenylendiamin (etwas mehr als berechnet) in Eisessiglösung bei etwa 50°. Die Lösung erstarrte zu einem Brei brauner Nadeln; sie wurde mit Wasser versetzt und abgesaugt. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig, braune Nadeln, die den Schmelzp. 251° besitzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung geben. In Alkalien ist der Körper mit grünbrauner Farbe löslich; auf Zusatz von Salzsäure fällt er unter teilweiser Zersetzung wieder aus.

0,1902 g Subst.: 0,5479 g CO_2, 0,0753 g H_2O. — 0,1773 g Subst.: 18,0 N (29°, 736 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$	Ber. C 78,4	H 4,6	N 10,8
	Gef. „ 78,5	„ 4,4	„ 10,8.

Methyläther des Phenylcyclopentantrions



Zur ätherischen Lösung von 1,3 g orangeroten Phenylcyclopentantrions wurde langsam eine ätherische Lösung von Diazomethan zugetropft. Sofort setzt eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein und eine gelbbraune Masse scheidet sich aus, die aber auf weiteren Zusatz von Diazomethan wieder verschwindet. Sobald beim weiteren Hinzufügen des Methylierungsmittels keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt, wird die Lösung im Vakuum eingedampft. Es hinterbleiben gelblich gefärbte Krystalle, die auf Ton abgepreßt werden. Man löst in viel Petroläther, engt die Lösung ein, zuletzt im Vakuum. Es scheiden sich fast weiße nadelförmige Krystalle aus, die in dichten Büscheln angeordnet sind. Schmelzp. 54—55°. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion. In Soda ist der Methyläther unlöslich; übergießt man ihn mit Alkali-

Digitized by Google

lauge, so färbt er sich braun; beim Erwärmen erhält man eine gelbe bis braune Lösung. — Versuche, Anilin auf den Methyläther einwirken zu lassen, führten zu keinem Ergebnis.

0,1394 g Subst.: 0,3648 g CO_2, 0,0645 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3$	Ber. C 71,3	H 4,9
	Gef. „ 71,4	„ 5,2.

Benzyliden-phenylcyclopentantrion.

1 g Phenylcyclopentantrion werden mit 0,7 g Benzaldehyd und 30 ccm 4-proc. Natronlauge geschüttelt. Es fällt ein intensiv rotbrauner krystalliner Niederschlag aus. Ausbeute 1,1 g Natriumsalz. Dieses ist in Wasser leicht, in Alkohol und Essigester schwer löslich. Mis Eisenchlorid erhält man eine braune Färbung, mit Kupferacetat einen roten voluminösen Niederschlag, mit Nickelacetat einen gelbroten Niederschlag.

0,2299 g Subst.: 0,0522 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{11}O_3Na$	Ber. Na 7,7	Gef. Na 7,4.

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit konz. Salzsäure fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach 12 Stunden abgesaugt wurde (1,4 g). Es ist gleichgültig, ob man von der orangeroten, gelben oder weißen Form des Phenylcyclopentantrions ausgeht, man erhält stets das bei 219° schmelzende gelbe Benzyliden-phenylcyclopentantrion; dieses ist aus Methylalkohol umkrystallisierbar. Leicht löslich in Aceton, viel heißem Wasser und Alkalien; schwerer löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Benzol. Die Substanz gibt tiefbraune Eisenchloridreaktion. Aus der alkalischen Lösung ist der Körper mit Säure unverändert wieder fällbar.

0,2050 g Subst.: 0,5872 g CO_2, 0,0789 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_3$	Ber. C 78,3	H 4,3
	Gef. „ 78,1	„ 4,3.

p-Tolyliden-phenylcyclopentantrion. Natriumsalz: hellroter Niederschlag; das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Benzol in kleinen angehäuften gelben Nadeln, welche bei 206—207° schmelzen und intensiv rotbraune Eisenchloridreaktion geben.

Digitized by Google

0,1488 g Subst.: 0,4307 g CO_2, 0,0600 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_3$	Ber. C 78,6	H 4,8
	Gef. „ 78,9	„ 4,5

p-Nitrobenzyliden-phenylcyclopentantrion. 1 g Phenylcyclopentantrion, 0,8 g Nitrobenzaldehyd und 30 ccm Natronlauge wurden acht Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich braun bis violett und es schied sich ein dunkelbraunrotes Krystallpulver aus. Beim Ansäuern wurden 1,5 g eines gelbroten flockigen Niederschlages erhalten, welcher aus Alkohol in feinen gelben Nädelchen krystallisiert, die bei 262—264° unter vorheriger Dunkelfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erwärmen färbt sich das Wasser orangerot, ohne daß größere Mengen des Produkts in Lösung gehen. Gegen Äthylalkohol verhält sich der Körper ähnlich, nur ist die Löslichkeit größer; er löst sich mit gelber Farbe. Sehr leicht löslich ist die Substanz in Äther mit gelbroter Farbe, desgl. mit dem nämlichen Farbton in Essigester. In Benzol löst sich das Produkt schwer mit gelber Farbe, dagegen sehr leicht in Aceton mit roter Farbe.

0,1681 g Subst.: 0,4050 g CO_2, 0,0653 g H_2O. — 0,1203 g Subst.: 4,5 ccm N (20°, 736 mm). — 0,1334 g Subst.: bei 120° getrocknet 0,0169 g Gewichtsverlust.

$C_{18}H_{11}O_5N + C_2H_5OH$	Ber. C 65,4	H 4,6	N 3,8	C_2H_5OH 12,6
	Gef. „ 65,7	„ 4,4	„ 4,1	„ 12,7.

Das alkoholfreie Produkt ist etwas dunkler gefärbt als das alkoholhaltige. In Benzollösung besteht kein Unterschied.

Dibrom-phenylcyclopentantrion (VIII).

Zu einer Suspension von 1,9 g orangerotem Phenylcyclopentantrion in Chloroform wird eine Lösung von 4 Atomen Brom in demselben Lösungsmittel gegeben; es findet lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Man stellt in Eis, bis der Bromwasserstoff sich verflüchtigt hat und engt dann im Vakuum in der Kälte ein; es bildet sich ein gelblicher Krystallbrei. Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist die Substanz fast farblos und schmilzt bei 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform; in Benzol in der Wärme löslicher als in der Kälte; unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid nach einigen Sekunden eine braune Farbreaktion.

0,2314 g Subst.: 0,3252 g CO_2, 0,0453 g H_2O. — 0,2059 g Subst.: 0,2234 g AgBr.

$C_{11}H_6O_3Br_2$	Ber. C 38,2	H 1,8	Br 46,2
	Gef. „ 38,2	„ 2,2	„ 46,3.

Digitized by Google

Einwirkung von Kalilauge auf Phenylcyclopentantrion.

Übergießt man orangerotes Phenylcyclopentantrion mit kalter Kalilauge, so entsteht eine braune Lösung, aus welcher verdünnte Salzsäure einen gelblichen amorphen Niederschlag fällt, der sich beim Kochen zu einem dunkelroten Harz zusammenballt. Aus siedendem Acetessigester erhält man beim Erkalten kleine rotglitzernde Krystalle, die über 200° schwarz werden und dabei zusammensintern. Das Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich; nur in Pyridin löst es sich sehr leicht mit tiefdunkelroter Farbe. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung eine braune Färbung.

0,1651 g Subst. (im Vakuum getrocknet): 0,4435 g CO_2, 0,0599 g H_2O.

$C_{22}H_{14}O_5$ Ber. C 73,7 H 3,9
Gef. „ 73,1 „ 4,1.

O-Äthylacetondicarbonsäureester[1]) *und Oxalester* (X).

0,85 g Kalium (1 Atom) wurden in 2,5 g ganz absolutem Alkohol und 15 ccm Äther gelöst. Dann wurden 3,2 g Oxalester hinzugefügt und nach einigem Stehen 5 g Äthylacetondicarbonsäureester. Das Gemisch trübte sich und erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Nach 12 Stunden wurde abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Ausbeute 4,2 g[2]) gelbe Substanz, die sich nach einigem Stehen intensiv rot färbt. Schneller tritt diese Umwandlung beim Erwärmen des gelben Produktes auf 70° ein. Das rote Produkt ist mit roter Farbe in Wasser und Alkohol leicht löslich; schwer löslich ist es in Äther und Ligroin. Die rote wäßrige Lösung wird beim Stehen, schneller beim Kochen, heller; die Reaktion der wäßrigen Lösung ist stets neutral. Aus Essigester krystallisiert die Substanz in feinen Nädelchen aus, die zu sternförmigen Büscheln angeordnet sind. Die wäßrige Lösung gibt mit Metallsalzlösungen gefärbte Niederschläge.

0,2023 g Subst.: 0,0562 g K_2SO_4.

$C_{13}H_{15}O_7K$ Ber. K 12,1 Gef. K 12,4.

Beim Umkrystallisieren aus Essigester hinterblieb ein gelber Rückstand, der in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich war.

---

[1]) Dargestellt nach DRP. 80739 (Friedländer IV, 1314).

[2]) Verwendet man 2 Mole Kaliumäthylat, so läßt sich die Ausbeute auf 5,1 g steigern.

Digitized by Google

Zur Feststellung der Gewichtsveränderung beim Übergang der primären gelben in die rote Substanz wurde das frisch bereitete, über Paraffin getrocknete Produkt zuerst an der Luft, dann im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen. 0,3344 g erlitten dann einen Gewichtsverlust von 0,0317 g. Da der erwähnte gelbe Rückstand, der 21,7 Proc. ausmacht, vom Gewicht des roten Rohprodukts abzuziehen ist, so haben 0,2618 g obigen Verlust von 0,0317 g erlitten. Das sind 12,1 Proc., ber. für $C_{15}H_{21}O_8K$ 12,5 Proc. Alkohol.

Cyclopentantrion-dicarbonsäureester.[1])

2 g Kalium wurden in 7,1 g ganz absolutem Alkohol und 25 ccm Äther gelöst. Nach Erkalten kamen 3,7 g Oxalester hinzu (Gelbfärbung). Nach etwa 10 Minuten wurden unter Eiskühlung 5,2 g Acetondicarbonsäureester tropfenweise zugegeben. Bald tritt Trübung und Erstarren zu einer gelben Masse ein. Diese wird nach 24 Stunden abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Ausbeute 7,3 g = 85 Proc. der Theorie.

0,2112 g Subst. (mit Äther ausgekocht): 0,1127 g K_2SO_4.

$C_{11}H_{10}O_7K_2$ Ber. K 23,6 Gef. K 23,9.

Kondensation des Acetessigesters mit Oxalester.

Zu einer absolut alkoholisch ätherischen Kaliumäthylatlösung aus *zwei* Molen Kalium wurde je 1 Mol frisch destillierter Acetessigester und 1 Mol Oxalester hinzugefügt. Die Lösung färbte sich anfangs etwas dunkler, nach etwa 1 Stunde trat eine leichte Trübung auf und allmählich schied sich ein gelber Niederschlag ab, der nach 2 Tagen abgesaugt und im Vakuum über Paraffin getrocknet wurde. Die Substanz ist mit gelbroter Farbe und alkalischer Reaktion in Wasser sehr leicht löslich, schwer löslich in Benzol und Essigester. An der Luft zerfließt das Produkt rasch, wobei es sich über rot nach braun färbt. Der freie Ester wurde durch Ansäuern zu gewinnen versucht; er scheint sehr empfindlich zu sein. Das erhaltene gelbrote Öl zeigte in alkoholischer Lösung intensiv rote Eisenchloridreaktion. — Zur Analyse wurde das Kaliumsalz gut mit Äther ausgewaschen.

0,1961 g Subst.: 0,1103 g K_2SO_4.

$C_{10}H_{12}O_6K_2$ Ber. K 25,5 Gef. K 25,3.

---

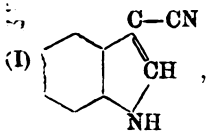
[1]) Vgl. G. 26, II, 375 (1896).

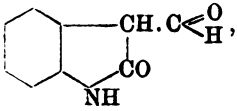
Digitized by Google

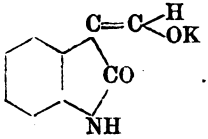
VI. Über Esterkondensationen mit o-Amino-phenyl-essigester und Oxindol;

von *Wilhelm Wislicenus* † und *Hermann Bubeck.*[1])

Während o-Nitro-phenyl-essigester nicht mit Oxalester[2]) kondensiert werden kann, haben Pschorr und Hoppe[3]) das o-Amido-benzyl-cyanid mit Ameisensäure-ester vereinigt und über die nicht faßbare Oxymethylenverbindung direkt das Nitril der Indol-α-carbonsäure (I) erhalten.







Ein gleichartiges Ergebnis war bei der Kondensation des o-Amido-phenyl-essigsäure-äthyl-esters[4]) mit Ameisensäure-ester zu erwarten. Überraschenderweise bildete sich indessen bei den in der verschiedensten Weise vorgenommenen Kondensationsversuchen stets der von Friedländer durch Aufspaltung des Thio-indigo-scharlachs R erstmalig dargestellte[5]) Oxindol-3-aldehyd (II), der zunächst als Kaliumsalz (III) erhalten wurde.

Nachdem sich die Kondensation des o-Amino-phenyl-essigesters mit Ameisensäure-ester nur unter Bildung des Oxindolringes vollzogen hatte, war bei Verwendung von Oxalester als Esterkomponente in entsprecherder Weise der Oxindol-3-ketocarbonsäure-ester (IV) zu erwarten. Erhalten wurde ein farb-

[1]) Diese Untersuchung wurde im Einverständnis und z. T. unter der Leitung von Herrn Dr. Neber ausgeführt, dessen Arbeitsgebiet sie entnommen ist und der sich die Weiterbearbeitung der gewonnenen Ergebnisse vorbehält.

[2]) Reissert und Scherk, B. **31**, 395 (1898).

[3]) B. **43**, 2544 (1910).

[4]) P. W. Neber, B. **55**, 842 (1922).

[5]) B. **43**, 1974 (1910) und **44**, 3101 (1911). — Die nämliche Verbindung läßt sich auch durch Kondensation des Oxindols mit Ameisensäureester herstellen. — Anm. bei der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Arbeit [Helv. chim. acta **6**, 470 (1923)] erteilen Gränacher und Mahal dem Oxindol-3-aldehyd die Oxymethylenformel. Vgl. auch Hans Fischer und N. Russo, B. **56**, 3370 (1923).

Digitized by Google

loses Produkt, dessen Analyse auf diese Formel stimmte und das auch die typischen Enolreaktionen zeigte; auffallend war jedoch, daß der Körper mit den üblichen Ketonreagenzien nicht zu normalen Umsetzungen gebracht werden konnte. So wurde selbst bei langem Kochen mit Phenylhydrazin kein Phenylhydrazon gewonnen; Anilin ergab das Säureanilid, Hydrazinhydrat ein durch Alkalien zerlegbares Additionsprodukt.

Unter diesen Umständen wurde versucht, ob bei der Kondensation des Oxindols mit Oxalester derselbe Körper entstände. Dabei wurde jedoch eine orangegelbe Substanz gewonnen, welche mit der erstgenannten zwar isomer, aber nicht identisch war. Daher galt es nun, die Konstitution der beiden Isomeren klarzustellen.

Bei der Beständigkeit des Oxindolringes[1]) ist es wohl ausgeschlossen, daß bei den gelinden Reaktionsbedingungen, unter denen die Kondensation vorgenommen wurde, das Kaliumäthylat anders als kondensierend zwischen Oxindol und Oxalester wirken kann. Daher wurde von vornherein das gefärbte Kondensationsprodukt als Oxindol-3-ketocarbonsäure-äthylester (IV) aufgefaßt. Die Ergebnisse der Bromtitration nach K. H. Meyer (indirektes Verfahren) zeigten, daß in dem festen krystallisierten Oxindol-oxalester die reine Enolform vorlag. Versuche, über die Natriumbisulfitverbindung die Ketoform des Esters herzustellen[2]), führten nicht zum Ziel.

Beweisend für die Konstitution des Oxindol-oxalesters ist die Spaltung desselben in seine Komponenten durch Alkali, ferner durch Zusammenschmelzen mit überschüssigem Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat[3]); in den zwei letzteren Fällen entstehen dabei unter Alkoholabspaltung neben Oxindol die entsprechenden Oxalyl-dihydrazide. — In wäßrig-alkalischer Lösung läßt sich der Ester nicht benzoylieren, dagegen glatt in Pyridin; es bildet sich das O-Benzoyl-derivat, das durch warmes alkoholisches Kali in Oxindol-oxalsäure und Benzoesäure gespalten wird. Es ist wenig wahrscheinlich, daß der

[1]) Um den Ring zu spalten, muß man nach Baeyer mit Baryumhydroxyd unter Druck erhitzen [B. 16, 1705 (1883)] oder nach Neber lange Zeit mit Alkalicarbonatlösung kochen [B. 55, 828 (1922)].

[2]) Vgl. z. B. die Arbeit von W. Wislicenus u. Mundinger, III, S. 63.

[3]) Analog der Spaltung des Phenyl-cyan-brenz-traubensäure-esters nach Erlenmeyer, B. 33, 2592 (1900); siehe auch B. 37, 2201 (1904).

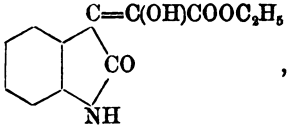
Digitized by Google

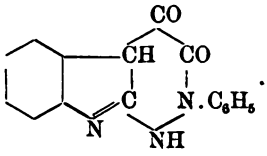
Benzoylrest in die durch Laktimumlagerung gebildete Hydroxylgruppe des Oxindolringes eingetreten ist, da in diesem Falle der Benzoylkörper die Eisenchloridreaktion zeigen sollte.

In alkoholischer Lösung reagierte Phenylhydrazin mit dem Oxindol-oxalester unter Bildung eines leicht trennbaren Gemisches des Oxindol-oxalsäure-phenyl-hydrazids und des Oxindol-oxalester-phenyl-hydrazons, das auch ebenso wie das Methyl-phenyl-hydrazon in Eisessiglösung erhalten wurde. Durch Zusammenschmelzen des Esters mit Anilin ließ sich dagegen nur das Oxindol-oxal-säure-anilid gewinnen. Wenn man aber in Eisessiglösung primäre aromatische Amine auf den Ester einwirken läßt, so tritt ausschließlich die Ketogruppe unter Anilbildung in Reaktion. Sekundäre Amine reagieren überhaupt nicht. Mit o-Phenylendiamin entsteht ein Chinoxalin-, mit o-Aminophenol ein Oxazinderivat.[1])

Beim *Kochen* des Oxindol-oxalesters mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung bildete sich das Phenylhydrazon des Esters nicht, es entstand vielmehr eine Substanz, deren Analyse ergab, daß sich aus dem Ester und Phenylhydrazin je 1 Molekül Wasser und Alkohol abgespalten hatte.

Ehe etwas Abschließendes über die Konstitution dieses Körpers ausgesagt werden kann, soll neues Material beigebracht werden. Es sind vier Formeln möglich, zwischen denen sich vorläufig nicht entscheiden läßt und die daher auch nicht im einzelnen diskutiert werden sollen. Um eine Anschauung zu erwecken, sei eine der denkbaren Strukturen durch Formel V wiedergegeben.

(IV) 

(V) 

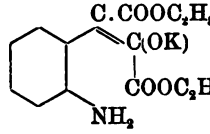
In der nämlichen Richtung wurden die Versuche mit dem aus Oxindol und Oxalsäure-di-methyl-ester bei Gegenwart von Kaliumäthylat erhaltenen Oxindol-3-keto-carbonsäure-methylester geführt.

Für das aus o-Amino-phenyl-essig-ester und Oxal-säure-di-äthyl-ester gewonnene farblose Kondensationsprodukt kommt

[1]) Vgl. Abhandlung III, S. 56, im gleichen Band.

Digitized by Google

die Formel des Oxindol-oxalesters nicht mehr in Frage. So bleibt nur die Möglichkeit, daß bei der Abspaltung des zweiten Moleküls Alkohol bei der Kondensation nicht die Carbäthoxylgruppe des o-Amino-phenyl-essig-esters, sondern die des Oxalesterrestes reagiert hat:

(VI)  (VII).

Demnach wäre der *α,β-Di-oxy-cinchonin-säure-äthyl-ester* (VII) entstanden. Der Konstitutionsbeweis wurde durch Überführung des Esters in das von Madelung[1]) beschriebene *α, β-Dioxychinolin* geliefert.

Auffallend bleibt in Hinsicht auf den Verlauf der Kondensation des o-Amido-phenyl-essig-esters mit Ameisensäureester, daß bei der Oxalesterkondensation nicht auch größere Mengen Oxindol-oxalester entstehen. Zwar finden sich immer geringe Mengen dieser Verbindung im Reaktionsprodukt; jedoch kann die Bildung des Oxindol-oxalesters auch dadurch veranlaßt sein, daß der zur Kondensation verwendete o-Amino-phenyl-essigester, dessen völlige Reindarstellung sehr schwierig ist[2]), immer etwas Oxindol enthält.

Der *α,β*-Dioxy-cinchonin-säure-ester gibt mit Eisenchlorid die nämliche Farbreaktion, wie das *α,β*-Dioxy-chinolin.[3]) Bei der Benzoylierung und Acetylierung des Esters entstehen stets nur die Mono-acyl-verbindungen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erfahrungen, welche Diamant[4]) beim Acetylieren mehrwertiger Oxy-chinoline gemacht hat; er stellte fest, daß die *α*-Hydroxylgruppe sich nicht acetylieren ließ. Die einzige *α*-Acetylierung in der Oxychinolinreihe hat Madelung durch Kochen des *α,β*-Dioxy-chinolins mit Essigsäureanhydrid erreicht. Daß der Eintritt der Acetyl- bzw. Benzoyl-gruppe im Dioxy-cinchonin-säure-ester nicht in das *α*-Hydroxyl erfolgt ist, scheint außer aus den Acetylierungsergebnissen von Diamant auch daraus hervorzugehen, daß die Acyl-verbindungen mit Eisenchlorid keine Farbreaktion mehr geben. *α*-Oxy-chinolin zeigt keine Eisenchloridreaktion, dagegen färbt sich die Lösung des *β*-Oxy-chinolins mit Eisenchlorid braunrot.[5])

[1]) B. 45, 3521 ff. (1912).
[2]) B. 55, 842 (1922).
[3]) B. 45, 3522 (1922).
[4]) M. 16, 765 u. 770 (1895).
[5]) Soc. 97, 753 (1910).

Digitized by Google

Die stark sauren Eigenschaften des Dioxy-cinchonin-säureesters selbst sind vor allem dem β-ständigen Hydroxyl zuzuschreiben, da Carbostyril bekanntlich nur schwach sauren Charakter hat.

Versuche.

Oxindol-3-aldehyd (II).

Aus 1 g Kaliummetall, 5 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm Äther wurde in üblicher Weise Kaliumäthylat bereitet. Nach Erkalten wurden 50 ccm Äther zugesetzt. Diese Äthylatlösung gab man in kleinen Anteilen zu einem Gemisch von 4,5 g o-Amino-phenyl-essig-säure-äthyl-ester (1 Mol) und 4 g (2 Mol) Ameisensäureäthylester, welches in 20 ccm absolutem Äther gelöst war. Alsbald schied sich die Kaliumverbindung als farbloser, feinpulveriger Niederschlag ab. Nach 3 Stunden wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

0,3580 g Subst.: gaben 0,1620 g K_2SO_4.

$C_9H_6O_2NK$ Ber. K 19,6 Gef. K 20,3.

Wenn man das Kaliumsalz in Wasser löst und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so erhält man den Oxindolaldehyd in farblosen Flocken (97 Proc. d. Th., berechnet auf o-Amino-phenylessigester). Zur Analyse wurde dreimal aus einer Mischung von 1 Tl. Alkohol und 3 Tln. Wasser, zuerst unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Schwach braungelbe Nadeln die sich von 185° ab rot färben und bei 205 bis 206° (nach Friedländer 213°) unter Aufschäumen zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen.

0,1508 g Subst.: 0,3711 g CO_2, 0,0616 g H_2O. — 0,1422 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 749 mm).

$C_9H_7O_2N$	Ber. C 67,06	H 4,38	N 8,70
	Gef. „ 67,13	„ 4,57	„ 8,85.

Durch fraktioniertes Ausfällen der noch heißen konz. alkoholischen Lösung durch Wasser wurden Präparate vom Schmelzp. 214° gewonnen; schwach gelb gefärbte Nädelchen.

Mit Anilin gibt der Oxindol-aldehyd (sowohl das durch Kondensation des Ameisensäureesters mit o-Amino-phenyl-essigester, als auch das mit Oxindol gewonnene Produkt) das in gelben Nadeln schön krystallisierende Anil vom Schmelzp. 254° (Friedländer 246°).

Oxindol-oxalsäure-äthylester (IV).

Darstellung des Kaliumäthylats aus 5 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) Kalium, 25 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm absolutem Äther. Nach

Digitized by Google

Erkalten wurden 350 ccm absoluter Äther zugesetzt und unter Eiskühlung 16 g ($1\,^1/_{10}$ Mol) frisch destillierter Oxalester zugefügt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde in Anteilen eine Suspension von 13,3 g (1 Mol) feingepulvertem Oxindol in 50 ccm absolutem Äther unter starkem Umschütteln eingetragen. Die Lösung färbt sich gelb, und nach 24 Stunden ist der Kolbeninhalt fast ganz erstarrt infolge der Ausscheidung des citronengelben Kaliumsalzes. Dieses ist äußerst hygroskopisch und muß darum unter trockener Luft abgesaugt werden. Das äthertrockne Kaliumsalz bildet ein staubfeines gelbes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und in Wasser ist und durch Kohlensäure nicht zerlegt wird. Zur Gewinnung des *freien Esters* verwendet man gleich den erstarrten Kolbeninhalt, zu dem 300 ccm Wasser gegossen werden. Beim Umschütteln geht die Kaliumverbindung mit schwach roter Farbe in Lösung. Die Ätherschicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung wird langsam, unter lebhaftem Rühren, in eine Auflösung von 10 g konz. Schwefelsäure in 1 Liter Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen, citronengelben Flocken werden abgesaugt und bei 80° getrocknet. Ausbeute fast theoretisch.

Aus Alkohol krystallisiert der Ester in langen orangegelben Nadeln, die bei 185° schwach sintern und bei 187—188° schmelzen; sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich, desgl. in wäßrigen Alkalien und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Soda. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Ester mit gelber Farbe; gießt man die Lösung in Eiswasser, so fällt er unverändert wieder aus. Eisenchloridreaktion schmutzig grün, längere Zeit beständig.

0,1662 g Subst.: 0,3753 g CO_2, 0,0720 g H_2O. — 0,1615 g Subst.: 9,0 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N$	Ber. C 61,79	H 4,76	N 6,01
	Gef. „ 61,60	„ 4,85	„ 6,24.

Oxindol-oxalsäure.[1])

Erhalten durch Lösen von 5 g Ester in 30 ccm Natronlauge von 10 Proc, $^1/_2$-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad, mehrstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur und Eingießen in sehr verdünnte Schwefelsäure. Intensiv gelber, amorpher Niederschlag. Aus heißem Eisessig wird

[1]) Anm. bei der Korrektur: Diese Säure ist auf anderem Wege inzwischen auch von Gränacher und Mahal [Helv. chim. acta 6, 478 (1923)] dargestellt worden.

Digitized by Google

die Säure in orangegelben Blättchen erhalten, aus denen sich bei 250° rotbraune Dämpfe entwickeln, wobei sich die Krystalle unter Sintern immer mehr rot färben; je nach der Schnelligkeit des Weitererhitzens schmelzen sie bei 262—265° unter Aufschäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung.

0,1952 g Subst.: 0,4185 g CO_2, 0,0624 g H_2O.

$C_{10}H_7O_4N$	Ber. C 58,53	H 3,44
	Gef. „ 58,49	„ 3,58

O-Benzoyl-oxindol-oxalester. Man löst 2 g Ester in 5 ccm Pyridin, gibt allmählich 1,5 g Benzoylchlorid zu und gießt nach 2-stündigem Stehen in viel Wasser, Ein rotes, bald erstarrendes Öl scheidet sich ab (80 Proc. d. Th.). Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in langen, verfilzten, intensiv gelben Nadeln vom Schmelzp. 160—161°.

0,1943 g Subst.: 7,5 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{19}H_{15}O_5N$	Ber. N 4,16	Gef. N 4,27.

Kupfersalz des Oxindol-oxalesters. 1 g Oxindol-oxalester wird in 60 ccm Alkohol warm gelöst und 7 ccm einer konz. wäßrigen Kupferacetatlösung, vermischt mit 8 ccm Alkohol langsam hinzugefügt. Unter Dunkelgrünfärbung scheiden sich moosgrüne, zu warzenartigen Gebilden gefügte Kristalle aus. Nach 20 Minuten wird abgesaugt. Zu den Analysen wurde die Verbindung nochmals mit heißem Alkohol ausgewaschen.

0,2257 g Subst.: 0,0325 g CuO. — 0,1190 g gaben 5,9 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{24}H_{20}O_8N_2Cu$	Ber. Cu 12,0	N 5,31
	Gef. „ 11,5	„ 5,51.

Anilid der Oxindol-oxalsäure. Wird dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen Ester und Anilin auf 100—110°. Aus Eisessig krystallisiert das Anilid in kleinen orangegelben Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 261° (Zers.) schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe.

0,1827 g Subst.: 17,0 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$	Ber. N 10,0	Gef. N 10,13.

Anil des Oxindol-oxalesters. 2,3 g Oxindoloxalester, 1 g Anilin, 15 ccm Eisessig werden 10 Minuten lang gekocht; dann setzt man zur heißen Lösung 10 ccm Wasser hinzu. Goldgelbe, bei 191—193° schmelzend Prismen (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,1730 g Subst.: 0,4429 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,1716 g Subst.: 14,3 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$	Ber. C 70,10	H 5,23	N 9,09
	Gef. „ 69,84	„ 5,43	„ 9,11.

Digitized by Google

Das analoge α-Naphthylaminderivat bildet gelbgrüne Prismen, die bei 190° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe lösen.

0,1442 g Subst.: 10,2 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{22}H_{18}O_3N_2$	Ber. N 7,82	Gef. N 7,96.	

Phenylhydrazid der Oxindol-oxalsäure. Es entsteht bei der Einwirkung der berechneten Menge Phenylhydrazin auf die heiße alkoholische Lösung des Esters neben dem Phenylhydrazon des Oxindol-oxalesters. Das ausgefallene Krystallgemisch wird mit wenig Methylalkohol ausgekocht, wobei das Phenylhydrazid ungelöst bleibt. Aus viel Alkohol krystallisiert es in grünlich-gelben Nadeln, die bei 229° unter Rotfärbung sintern und bei 238—239° schmelzen. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich; Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid bewirkt Dunkelviolettfärbung. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwarzbraune Färbung.

0,1496 g Subst.: 0,3556 g CO_2, 0,0614 g H_2O. — 0,1778 g Subst.: 23,0 ccm N (22°, 736 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_3$	Ber.	C 65,06	H 4,43	N 14,24
	Gef.	„ 64,83	„ 4,59	„ 14,49.

Phenylhydrazon des Oxindol-oxalesters.

2,3 g Ester, 1,5 g Phenylhydrazin und 35 ccm Eisessig wurden unter öfterem Umschütteln auf 50—60° erwärmt, bis der Ester sich vollständig gelöst hatte; nach 2-stündigen Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Phenylhydrazon durch Zusatz von 25 ccm Wasser gefällt (90 Proc. d. Th.). Aus Alkohol krystallisieren derbe gelbe Prismen vom Schmelzp. 160—164° (unter lebhafter Zersetzung und Abspaltung von Dämpfen). Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die auf Eisenchloridzusatz in Violettschwarz übergeht.

0,1609 g Subst.: 0,3945 g CO_2, 0,0784 g H_2O. — 0,1023 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_3$	Ber.	C 66,85	H 5,30	N 13,00
	Gef.	„ 66,89	„ 5,45	„ 13,14.

6-Oxy-7(-3′-oxindol)-chinoxalin. 0,8 g o-Phenylendiamin und 1,2 g Oxindol-oxalester werden in etwa 40 ccm Eisessig einige Zeit auf 60—70° erwärmt. Es tritt Rotfärbung ein und das Chinoxalinderivat fällt als ziegelrotes Krystallpulver aus, welches in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich ist. In Natronlauge löst es sich mit roter Farbe, nicht in Soda. Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 350°. Zur Analyse wurde sie mehrmals mit Eisessig ausgekocht.

0,1370 g Subst.: 0,3474 g CO_2, 0,0530 g H_2O. — 0,1120 g Subst.: 15,1 ccm N (19°, 73mm).

$C_{16}H_{11}O_2N_3$	Ber.	C 69,34	H 4,00	N 15,17
	Gef.	„ 69,17	„ 4,33	„ 15,30.

Digitized by Google

6-Keto-7(-3'-oxindol)-benz-oxazin. 2 g Oxindol-oxalester, 2 g o-Amidophenol, 40 ccm Eisessig. Es wurde gekocht, bis die Abscheidung des dunkelroten Oxazins begann. Ausbeute 83 Proc. d. Th. Die Substanz ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln kaum löslich, dagegen leicht löslich in Pyridin. Aus viel heißem Eisessig krystallisiert die Verbindung in dunkelroten, bei 306° schmelzenden Nädelchen.

0,1568 g Subst.: 0,3964 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,1576 g 13,5 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{16}H_{10}O_3N_2$	Ber.	C 69,05	H 3,62	N 10,07
	Gef.	„ 68,97	„ 3,70	„ 10,09.

Cyclisches Produkt $C_{16}H_{11}O_2N_3$ (V?).

2,3 g Oxindol-oxalester und 1,2 g Phenylhydrazin wurden in 20 ccm Eisessig 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die zunächst intensiv rote Lösung hellte sich merklich auf. Beim Erkalten schied sich ein dicker Brei farbloser dünner Platten aus, die häufig zu dichten Gebilden verwachsen waren. Das Produkt enthält Krystall-Eisessig, der sich durch längeres Trocknen bei 90 – 100° und durch kurzes Steigern der Temperatur auf 120° vertreiben läßt: es hinterbleibt dann ein schwach grünliches Pulver (95 Proc. d. Th.). Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen dünnen Nadeln, welche sich bei langem Stehen an der Luft oberflächlich schwach grün färben. Von 265° an beginnen sie sich unter Schwarzfärbung zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

In konz. Salpetersäure löst sich der Stoff mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure ohne Färbung, die auch nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung ausbleibt; beim Erwärmen tritt Rotfärbung ein, die beim Erkalten wieder verschwindet. Mit angesäuerter Bichromatlösung übergossen, färbt sich die Substanz grün. In *warmen* Alkalien ist die Substanz leicht löslich; beim Ansäuern fällt ein amorpher Niederschlag, der in kalter Sodalösung augenblicklich wieder löslich ist, nach dem Trocknen aber nicht mehr. Die Säure hat sich dann in den Ausgangskörper $C_{16}H_{11}O_2N_3$ zurückverwandelt. Anscheinend hat man es hier mit einer umkehrbaren Aufspaltung zu tun. — Zwei verschiedene, mehrmals aus Eisessig umkrystallisierte Produkte ergeben nach Vertreiben des Eisessigs durch Erwärmen folgende Analysenwerte:

0,2104 g Subst.: 0,5335 g CO_2, 0,0781 g H_2O. — 0,2190 g Subst.: 30,3 ccm N (21°, 735 mm). — 0,1783 g Subst.: 0,4519 g CO_2, 0,0670 g H_2O. — 0,1614 g Subst.: 21,6 ccm N (21°, 736 mm). Aus Methylalkohol umkrystallisierte Substanz: 0,1093 g Subst.: 14,6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N_3$							
Ber.	C 69,29		H 4,00		N 15,16		
Gef.	„ 69,16	69,14	„ 4,15	4,20	„ 15,24	15,08	15,10.

Bei den Stickstoffbestimmungen mußte stärker als gewöhnlich erhitzt werden, da sonst die Substanz nur unvollkommen verbrannte.

Digitized by Google

Ammoniumsalz des Aufspaltungsproduktes. 1 g der Substanz $C_{16}H_{11}O_3N_3$ wurde durch kurzes Kochen in verdünntem Ammoniak (10 ccm konz. Ammoniak, 20 ccm Wasser) gelöst. Auf Zusatz von 2 bis 3 Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure schied sich das Ammoniumsalz in weißen Nadeln ab. Zur Analyse wurde nochmal aus ammoniakhaltigem Wasser umgelöst und an der Luft getrocknet. Allzu langes Stehen des trockenen Salzes im Exsiccator ist zu vermeiden, da es schnell verwittert.

0,1664 g Subst.: 0,3364 g CO_2, 0,1189 g H_2O. — 0,1189 g Subst.: 17,8 ccm N (23°, 727 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_3 + 2H_2O$	Ber.	C 55,15	H 5,79	N 16,09
	Gef.	„ 55,09	„ 5,83	„ 16,33.

Methyl-phenyl-hydrazon des Oxindol-oxal-esters. 2,3 g Ester und 1,3 g unsymmetrisches Methylphenylhydrazin wurden in etwa 18 ccm Eisessig 10 Minuten lang gekocht; dann wurde durch Wasserzusatz das Methylphenylhydrazon gefällt.

Aus Methylalkohol krystallisiert es in großen gelbbraunen Prismen vom Schmelzp. 139°; die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter, grünstichiger Farbe, die sich nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung vertieft.

0,1959 g Subst.: 0,4848 g CO_2, 0,1014 g H_2O. — 0,1796 g Subst.: 20,2 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N_3$	Ber.	C 67,63	H 5,66	N 12,46
	Gef.	„ 67,51	„ 5,79	„ 12,63.

Oxindol-oxalsäuremethylester. Darstellung wie beim Äthylester. Aus Methylalkohol krystallisiert der Methylester in langen orangegelben Nadeln, die zwischen 167 und 169° unscharf schmelzen, wobei sich lebhaft Gasblasen entwickeln.

0,1514 g Subst.: 8,5 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{11}H_9O_4N$	Ber. N 6,39	Gef. N 6,52.

Das *Phenylhydrazon* des Esters (dargestellt in Eisessig bei 40—50°) krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelben, langen, prismatischen Nädelchen, die sich bei 175° rot zu färben beginnen und bei 197° unter lebhaftem Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

0,1615 g Subst.: 19,5 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N_3$	Ber. N 13,60	Gef. N 13,67.

Beim Lösen in kochendem Eisessig spaltet das Phenylhydrazon Methylalkohol ab und geht in das früher beschriebene tricyclische Kondensationsprodukt über, das beim Erkalten auskrystallisiert.

α,β-Di-oxy-cinchonin-säure-äthyl-ester (IX).

In einer Mischung von 35 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm absolutem Äther werden 8 g Kalium (= 2 Atome)[1]) gelöst.

[1]) Mit *einem* Mol. Kaliumäthylat auf je ein Mol o-Amino-phenyl-essigester und Oxalester wurden nur Ausbeuten bis zu 60 Proc. d. Th. erreicht.

Digitized by Google

Nach Erkalten versetzt man mit 300 ccm absolutem Äther und 15 g Oxalester (1 Mol). Nachdem klare Lösung eingetreten ist, gibt man in kleinen Anteilen 18 g frisch dargestellten o-Amidophenyl-essigsäure-äthylester, der in 20 ccm absolutem Äther gelöst ist, hinzu. Unter geringer Selbsterwärmung nimmt das Gemisch schmutzigbraune Färbung an. Nach zweitägigem Stehen, währenddessen öfters umgeschüttelt wird, ist die Reaktion beendet; es hat sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine Kruste von braungelbem Harz abgeschieden, welches mit einem farblosen feinpulverigen Niederschlag überdeckt ist. Man versetzt mit 300 ccm kalten Wassers; wenn sich alles gelöst hat, trennt man die wäßrige Schicht ab und gießt sie in dasselbe Volumen Wasser, welches 10 g konz. Schwefelsäure enthält. In farblosen Flocken scheidet sich der freie Ester ab; Ausbeute 90—94 Proc. d. Th. Beim Umkrystallisieren finden sich in der Mutterlauge stets geringe Mengen Oxindol-oxalester.

Aus heißem Eisessig krystallisiert der Dioxy-cinchoninsäure-ester in kurzen farblosen Prismen, aus Alkohol in längeren prismatischen Nadeln. Bei 210° tritt schwaches Sintern ein, bei 223° erweichen die Krystalle und schmelzen bei 227—228° zu einem klaren Tropfen zusammen, aus dem sich bei 230° lebhaft Gasblasen unter Braunfärbung der Flüssigkeit entwickeln. Der Ester ist schwerlöslich in Äther, unlöslich in Benzol und Benzin; löslich ist er in starker Kalilauge, nur wenig in verdünntem Alkali; unlöslich in Soda. Aus der konz. alkalischen Lösung wird die Verbindung durch Kohlensäure gefällt; verdünnte Säuren lösen nicht.

Die verdünnt alkoholische Lösung des Esters reagiert gegen Lackmuslösung deutlich sauer; sie gibt mit Eisenchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung, stärker konz. Lösungen ergeben eine dunkelblaugrüne, in der Aufsicht violettstichig schwarze Färbung; bei Zusatz eines Tropfens sehr verdünnter Natronlauge oder Natriumacetatlösung schlägt die Farbe sofort in Dunkelrot um.

0,1778 g Subst.: 0,4018 g CO_2, 0,0762 g H_2O. — 0,1671 g Subst.: 9,2 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N$	Ber.	C 61,79	H 4,76	N 6,01
	Gef.	„ 61,65	„ 4,80	„ 6,11.

α, β-Dioxy-cinchonin-säure.

2,3 g Ester, gelöst in 40 ccm Kalilauge von 20 Proc. wurden 5 Minuten lang gekocht. Dann wurde die Dioxychinonsäure durch Einrühren in verdünnter Schwefelsäure gefällt. Aus Eisessig verfilzte weiße Nädelchen, die bei 180° Kohlensäure abspalten und in α,β-Dioxy-chinolin übergehen, welches bei 257—258° schmilzt. Die Dioxycinchoninsäure ist

Digitized by Google

beträchtlich löslich in heißem Wasser; ihre verdünnte alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraunrot. Mit Kupferacetat gibt die heiße wäßrige Lösung eine gelbbraune Fällung.

0,2062 g Subst.: 0,4411 g CO_2, 0,0664 g H_2O.

$C_{10}H_7O_4N$	Ber.	C 58,53	H 3,44
	Gef.	„ 58,36	„ 3,60.

Anilid. Dargestellt durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen Ester und Anilin. Lange, bei 260° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (aus Eisessig). Das Anilid zeigt die nämliche Eisenchloridreaktion wie der Ester.

0,1667 g Subst.: 15,4 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$	Ber. N 10,00	Gef. N 10,23.

Ammoniumsalz des α,β-Dioxy-cinchoninsäureäthylesters. Aus einer heißen Lösung von 1,6 g Ester in 50 ccm Alkohol fällt auf Zusatz von 3 ccm konz. wäßrigem Ammoniak das Salz in weißen Blättchen aus. Die Verbindung gibt das Ammoniak sehr leicht wieder ab.

0,1579 g eines nur kurz getrockneten Präparates: 15,0 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{12}H_{14}O_4N_2$	Ber. N 11,20	Gef. N 10,78.

Hydrazinsalz: Weiße Blättchen, die sich bei 205° gelb färben und bei 208° unter Abspaltung von Dämpfen schmelzen, dann aber wieder erstarren. Mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung entsteht Benzalazin.

0,1916 g Hydrazinsalz: 28,0 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_2$	Ber. N 15,85	Gef. N 15,85.

β-Benzoyl-α,β-dioxy-cinchoninsäure-äthyl-ester. 1,3 g Ester wurden in 5 ccm Pyridin gelöst; in die Lösung wurden langsam 0,8 g Benzoylchlorid eingetragen. Nach einer Viertelstunde wurde durch Zusatz von Wasser die Benzoylverbindung in farblosen prismatischen Nadeln gefällt. Farblose, bei 182—183° schmelzende Nadeln (aus Methylalkohol). Mit Eisenchlorid gibt das reine Produkt keine Färbung. In kalter Alkalilauge löst es sich langsam unter Zerlegung in Benzoesäure und den Ester.

0,1768 g Subst.: 7,0 ccm N (23°, 732 mm).

$C_{19}H_{15}O_5N$	Ber. N 4,16	Gef. N 4,40.

Acetylverbindung des Esters. Farblose Würfel aus Methylalkohol; bei 184° tritt Sintern ein, bei 190° schmilzt die Substanz. Mit Eisenchlorid zunächst keine Färbung, jedoch tritt schon nach kurzem Stehen Grünfärbung ein.

0,1588 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{14}C_{13}O_5N$	Ber. N 5,09	Gef. N 5.26.

(Geschlossen am 9. Februar 1924.)

Digitized by Google

Über 3-Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure;

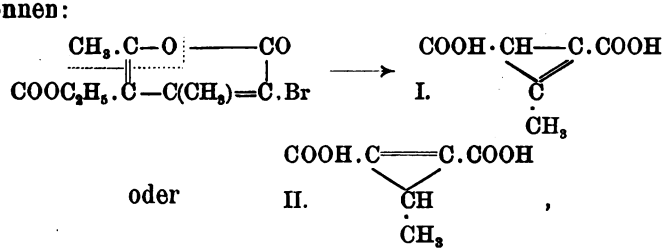
von *Franz Feist.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingelaufen am 28. Oktober 1923.)[1])

Die Untersuchung der vor 30 Jahren[2]) beschriebenen ersten Verbindungen mit ungesättigtem Dreiring (Cyclopropenderivate) nahm ich 1913 in Gemeinschaft mit K. Hembd[3]) wieder auf, setzte sie, mit Unterbrechungen während der Kriegszeit, mit W. Bühmann[4]), dann 1919 mit K. Schroeder[5]), 1920 mit Fr. Osterloh[6]) und M. Kugler[7]), 1921 mit Frl. H. Gebhardt[8]) fort und berichtete bereits auf der Naturforscherversammlung in Nauheim 1920 vorläufig über unsere Resultate. So waren viele der Tatsachen uns bereits bekannt und in Dissertationen niedergelegt, welche F. R. Goß, C. K. Ingold und J. F. Thorpe[9]) neuerdings gefunden haben. Über ihre Resultate und ihre Auffassung derselben wird hierunter noch zu reden sein.

Aus Brom-isodehydracetsäure-ester war seinerzeit durch Kalispaltung die, damals Methyl-trimethenyl-dicarbonsäure genannte, zweibasische ungesättigte Säure $C_6H_6O_4$ (Schmelzp. 200°) gewonnen:



für welche neben Formel I, wegen möglicher Verschiebung der Doppelbindung auch Formel II in Betracht kommen konnte.

[1]) Aus äußeren Gründen verzögerte sich der Druck des Anfang September vorliegenden Manuskripts.

[2]) Feist, B. 26, 750 (1893). [3]) Kurt Hembd, Diss. Kiel 1914.

[4]) Gefallen am 6. 8. 1916. [5]) Karl Schröder, Diss. Kiel 1920.

[6]) Fritz Osterloh, Diss. Kiel 1921.

[7]) Max Kugler, Diss. Kiel 1921.

[8]) Hildegard Gebhardt, Diss. Kiel 1923.

[9]) Soc. 123, 327 (1923). — Das Original dieser Abhandlung, die ich im folgenden abgekürzt unter den Initialen „G. I. T." anführe, ist mir erst im Juli zugänglich geworden, da der Separatenaustausch mit England ins Stocken geraten ist.

Digitized by Google

Aus dem Dibrom-additionsprodukt dieser Säure (IV) entstand durch Behandeln mit Natriumamalgam eine isomere ungesättigte zweibasische Säure (Schmelzp. 189°), indem ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt, das andere als HBr abgespalten wurde. Je nachdem sich die 2 Bromatome in diese Rollen teilen, ergibt sich — einerlei von welcher Formel man ausgeht — für das Produkt dieser Reaktion entweder die Formel der Ausgangssäure oder die zweite zur Wahl stehende Formel.

In meiner ersten Abhandlung gab ich unter allem Vorbehalt der höherschmelzenden „Säure 200°" die symmetrische Formel II, der „Säure 189°" die übrigbleibende asymmetrische Formel I. Die Existenzmöglichkeit von geometrischen Isomeren läßt keine dieser Formeln zu, was am Modell leicht ersichtlich ist.

Die Formeln I und II stellen tautomere Zustände dar. Die Verhältnisse liegen hier sehr ähnlich wie bei den Glutaconsäuren, worauf auch G. I. T. jetzt wieder hingewiesen haben. Deshalb werden die bei jenen Säuren geltenden Regeln, wie ich sie an anderem Orte[1]) dargelegt habe und worauf ich hier nur hinweisen kann, mutatis mutandis zutreffen.

In der einfachsten Cyclopropen-dicarbonsäure (III), welche vor einiger Zeit von Farmer und Ingold[2]) zuerst dargestellt wurde, hat man ein System fortlaufender konjugierter Doppelbindungen vor sich, welches sehr stabil ist, daher die Säure nur in einer Form existenzfähig sein kann. Tritt aber ein Alkyl als Substituent an den Ring, so wird jener Valenzausgleich gestört, indem nun mit der Form II die Form I in siegende Konkurrenz tritt, so daß die *freie* Säure unter normalen Verhältnissen ausschließlich die Formel I besitzt.[3])

III. $H_2C\begin{cases} C-C(:O).OH \\ \| \\ C-C(:O).OH \end{cases}$ IV. $CH_3.BrC\begin{cases} CBr.COOC_2H_5 \\ | \\ CH.COOC_2H_5 \end{cases}$.

Die *Ester* hingegen werden wie die Alkyl-glutaconsäureester, sich von *beiden* Formeln ableitend, entweder, wenn sie feste Körper sind, getrennt existieren oder, wenn sie flüssig oder in Lösung sind, desmotrope Gemische bilden.

---

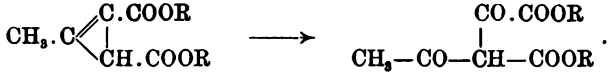
[1]) A. 428, 28 (1922). [2]) Soc. 121, 1306 (1922).

[3]) Die entsprechenden Alkyl-glutaconsäuren können dann natürlich in zwei geometrischen Isomeren auftreten.

Digitized by Google

Meine Untersuchungen (mit Schroeder, Bühmann und Kugler) haben nun ergeben, 1. *daß die Säuren vom Schmelzpunkt 200° und 189° beide optisch spaltbare Racemverbindungen sind*, also nur der Formel I, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, entsprechen können und Formel II für keine Säure mehr in Betracht kommt.

2. *daß ihre Diäthylester bei der Ozonid-Spaltung gleicherweise Acetyl-oxalessigester liefern*:[1])



Die beiden Versuchsreihen ergeben also dasselbe Resultat; aber von dem Moment der gewonnenen Erkenntnis, daß beiden isomeren Säuren dieselbe Konstitution zukommt, entstand der Zweifel, ob die Säuren 200° und 189° trotz der beobachteten Unterschiede derselben und ihrer Derivate (s. u.) nicht doch identisch seien. Es war gerade dieser Zweifel, der mich bis heute abhielt, meine langjährigen Untersuchungen abschließend zu veröffentlichen, und mich immer neue Erfahrungen über diese Frage sammeln ließ. Es würde sich bei einem wirklich existierenden Isomerenpaar dieser Konstitution doch zum erstenmal um zwei racemisch gleichkonstituierte Verbindungen mit nur *einem* asymmetrischen Kohlenstoffatom handeln. Will man eine solche Isomerie theoretisch deuten, so bedarf es einer Erweiterung unserer Ansichten über optische und geometrische Isomerie bei Ringverbindungen. Ich habe eine dahingehende Hypothese auf der Nauheimer Versammlung unter allem Vorbehalt dargelegt, will mich hier jedoch auf Bekanntgabe der Tatsachen beschränken.

Bezüglich der Existenz der „Säure, Schmelzp. 189°", welche von G.I.T. bezweifelt wird (s. u.) ist 1. zunächst zu betonen, daß diese Substanz nicht allein seinerzeit von mir, sondern seither vielfach von mehreren meiner Mitarbeiter unabhängig voneinander und zu verschiedenen Zeiten dargestellt worden

[1]) Da immerhin die Lösungen beider isomeren krystallisierten Ester Gemische der Formen I und II sein können, so wird sich in diesem Fall, da eben nur Acetyl-oxalessigester entsteht, der Ester der Form II in dem Maße, als der Ester der Form I durch den Angriff des Ozons verändert wird, zur Herstellung des gestörten Gleichgewichts unter Verschiebung der Doppelbindung isomerisieren in den Ester I.

Digitized by Google

ist und ihren Schmelzpunkt bei öfterem Umlösen nicht nur aus Wasser, sondern auch aus Essigester, Äther u. a. organischen Solvenzien unverändert beibehielt.

2. Zerlegt man die Säure, Schmelzp. 189°, durch fraktionierte Krystallisation ihrer Alkaloidsalze in optisch-aktive Komponenten, so zeigen alle aus den Alkaloidsalz-Fraktionen freigemachten optisch-aktiven Säureanteile denselben Schmelzpunkt 189°, während die aus der racemischen Säure Schmelzpunkt 200° gewonnenen aktiven Säuren wieder stets bei 200° schmelzen.

3. Aus den Dimethyl- und Diäthylestern der Säure 189° entsteht bei der Verseifung wieder diese tieferschmelzende Säure, aus den Estern der Säure 200° bei saurer und alkalischer Hydrolyse stets nur diese. — Aus diesen Gründen möchte ich die Säuren 200° und 189° für isomer, nicht für identisch halten. Auch nach G. I. T.'s eignen Angaben schmilzt das Reduktionsprodukt der Methyl-dibrom-cyclopropan-dicarbonsäure bei 189° und es ändere den Schmelzpunkt auch nicht nach Umkrystallisieren aus Wasser, wohl aber erhöhe er sich auf 200° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol (!).

Von den beiden isomeren Formen ist sicherlich die Säure Schmelzp. 189° die weitaus labilere Modifikation; letztere kann durch längeres Verweilen (40 Stunden) in konz. Schwefelsäure oder durch Kochen mit Kalilauge in die Säure, Schmelzp. 200°, verwandelt werden und es ist auch nicht verwunderlich, daß dies auch beim Umkrystallisieren aus dem hochsiedenden Xylol eintreten kann. Auch Keim-Infektionen scheinen ebenso wirken zu können, denn manchmal konnte die Isomerisierung selbst bei öfterem Umlösen aus Wasser beobachtet werden; ja es kam sogar vor, daß in langen Versuchsperioden bei der Reduktion der Dibromsäure gleich die Säure 200° gewonnen wurde. War aber einmal die Säure, Schmelzp. 189°, da, so blieb der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren und bei längerem Aufbewahren unverändert. Der Schmelzpunktabstand von 11° ist an sich kein Grund, an die Identität der beiden Formen glauben zu müssen[1]),

[1]) So schmelzen z. B. die geometrisch-isomeren β-Phenyl-methyl-glutaconsäuren nur um 4° verschieden (155 u. 151°); die stereoisomeren Zimmtsäuren bei 42, 58 und 68°. Die Differenz bei *cis*- und *trans*-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure beträgt 7°; bei syn- und anti-Oximidobenzoylameisensäure 18°.

Digitized by Google

und ebenso müssen nicht notwendig die Eigenschaften beider und ihrer Derivate große physikalische Unterschiede aufweisen, wenn nur diese Unterschiede konstant auftreten und bleiben Ich gebe hier einen Überblick über das betreffende Material.

	Säure 200°	*Säure 189°*	*Misch-Schmelzp.*
iäthylester	Schp. 38° Sp. 135°, 15 mm	Schp. 38 ° Sp. 125°, 16 mm	37—37,5°
imethylester	„ 32 „ 122°, 20 mm	„ 30,5° „ 116°, 20 mm	29—30°.

Da bei der Bereitung dieser Ester aus den Säuren mit dem betreffenden Alkohol und Schwefelsäure es nicht ausgeschlossen war, daß die Säure 189° sich durch Einwirkung der konz. Schwefelsäure in die isomere umgewandelt habe und die Esterpräparate daher identisch wären, so wurden die 4 Ester auch aus den Silbersalzen dargestellt, zeigten aber jeweils genau die gleichen geringen Unterschiede; ebenso differieren die Molekular-Refraktion und Dispersion der Isomeren nicht beträchtlich. Ich verdanke die Bestimmung dieser Daten der Liebenswürdigkeit der Herrn Geh. Rat v. Auwers, welcher sie teils selbst ausführte, teils Herrn Dr. Krollpfeiffer gütigst dazu veranlaßte.

Diäthylester der Säure 200° (mit ROH + Schwefelsäure dargestellt) $d_4^{15,5} = 1{,}0367$; $n_\alpha = 1{,}44452$; $n_D = 1{,}44709$; $n_\beta = 1{,}45456$ bei 45,5° n_γ konnte nicht bestimmt werden.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$<O$_2$"[	48,77	49,02	0,84
Gef.	50,81	51,07	1,00
E M	+2,04	+2,05	+0,16
E Σ	+1,03	+1,04	+19 %

Dimethylester der Säure 200° (aus dem Silbersalz) Schmelzp. 32° $d_4^{24,4} = 1{,}1373$; daraus $d_4^{20} = 1{,}142$. — $n_\alpha = 1{,}46235$; $n_D = 1{,}46524$; $n_\beta = 1{,}47293$; $n_\gamma = 1{,}47896$ bei 24,4°; $n_D^{20} = 1{,}4672$.

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O_2$<O$_2$"[	39,57	39,28	0,70	1,14
Gef.	41,15	41,37	0,81	1,26
E M	+ 1,58	+1,59	+ 0,11	+0,12
E Σ	+ 0,93	+0,93	+ 16 %	+ 11 %

Dimethylester der Säure 189° (aus Ag-Salz) $d_4^{24,2} = 1{,}1354$; daraus $d_4^{20} = 1{,}140$. — $n_\alpha = 1{,}46208$; $n_D = 1{,}46498$; $n_\beta = 1{,}47269$; $n_\gamma = 1{,}47896$ bei 24,2°; $n_D^{20} = 1{,}4669$.

Digitized by Google

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{10}O_2{\cdot}O_2{''}$ ⌈	39,57	39,78	0,70	1,14
Gef.	41,20	41,42	0,81	1,28
EM	+1,63	+1,64	+0,11	+0,14
EΣ	+0,96	+0,96	+16%	+12%

„Die Exaltation des Brechungsvermögens ist auffallend hoch für ein System C=C(R)—C(OR)=C, etwa doppelt so hoch wie in normalen Fällen, so daß die in dem Dreiring herrschenden Spannungen in den gefundenen Werten gut zum Ausdruck kommen" (v. Auwers).

Hinzugefügt seien die Daten, welche die Dibrom-additionsprodukte beider Säuren und deren Diäthylester, also die 3-Methyl-2,3-dibrom-cyclopropan-1,2-dicarbonsäuren (bzw. -ester) ergeben haben.

	aus Säure 200°	*aus Säure 189°*	*Mischschmelzp.*
Dibromsäure	Schmelzp. 244°	Schmelzp. 232°	234°
do-dimethylester	„ 77	„ 72	
do-diäthylester	Sp. 183—184°, 13 mm	Sp. 177—178°, 13 mm	

Beide Dibromsäuren geben mit Natriumamalgam die Säure 189°. Die Diäthylester beider Dibromsäuren wurden sowohl aus diesen durch Verestern mit Alkohol und Schwefelsäure als auch durch Bromieren der Ester der Methyl-cyclopropendicarbonsäuren hergestellt. Stets waren dieselben Schmelzpunktsunterschiede zu konstatieren.

„Unerwartet hoch sind die Exaltationen der bromierten Ester. Dies könnte darauf hindeuten, daß der Zusammenhalt in dem mit negativen Substituenten überladenen Dreiring verhältnismäßig sehr lose ist, so daß er einem ungesättigten Gebilde noch mehr ähnelt, als ein Dreiring in gewöhnlichen Trimethylenderivaten" (v. Auwers). Dem entspricht, daß die 2 Bromatome durch Natriumamalgam unter Wiederherstellung der Doppelbindung herausgenommen werden können.

Diäthylester der Dibromsäure Schmelzp. 244°. $d_4^{23,6} = 1{,}5852$; daraus $d_4^{20} = 1{,}590$. — $n_\alpha = 1{,}49790$; $n_D = 1{,}50093$; $n_\beta = 1{,}50882$; $n_\gamma = 1{,}51535$ bei 23,6°; $n_D^{20} = 1{,}5026$.

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2{\cdot}O_2{''}.Br_2$	64,45	64,79	1,11	1,80
Gef.	66,19	66,53	1,22	1,95
EM	+1,74	+1,74	+0,11	+0,15
EΣ	+0,49	+0,49	+10%	+8%

Digitized by Google

Diäthylester der Dibromsäure Schmelzp. 232°. $d_4^{14,2} = 1{,}5603$; daraus $d_4^{20} = 1{,}566$. — $n_\alpha = 1{,}49558$; $n_D = 1{,}49850$; $n_\beta = 1{,}50641$; $n_\gamma = 1{,}51281$ bei 24,2°; $n_D^{20} = 1{,}5004$.

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O_2{:}O_2{''}.Br_2$	64,45	64,79	1,11	1,80
Gef.	66,98	67,31	1,24	1,96
EM	+2,53	+2,52	+0,13	+0,16
EΣ	+0,74	+0,70	+12%	+9%

Im Gegensatz zur Bromaddition verhalten sich die beiden Methyl-cyclopropen-carbonsäuren bei der Reduktion ganz gleich. In meiner ersten Abhandlung hatte ich gezeigt, daß die Säure 200° sich weder mittels Natriumamalgam, noch mit Natrium und Amylalkohol, noch mit Zink und Schwefelsäure reduzieren läßt. G.I.T. bestätigen diese Resistenz; nur durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohr gewannen sie (*cis-* und *trans-*) β-Methyl-glutaconsäure aber „keine Spur von Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure oder Methyl-glutarsäure". Es hat sich aber gezeigt, daß bei katalytischer Hydrierung (mit kolloidalem Palladium) die beiden Säuren glatt 2 Wasserstoffatome aufnehmen, und zwar gibt jede Säure ein Gemenge zweier isomerer Methylcyclopropan-dicarbonsäuren $CH_3.HC\begin{smallmatrix}CH.COOH\\|\\CH.COOH\end{smallmatrix}$ (Schmelzpunkt 147° und 108°). — Eine dritte gesättigte isomere Säure vom Schmelzp. 138—146° entsteht, wie während unserer späteren Untersuchungen gefunden wurde, als Nebenprodukt in kleiner Menge bei der Gewinnung der Säure 189° aus der Dibromsäure mit Natriumamalgam.

In der Tat sind *drei* 3-Methyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäuren möglich:

H	H	COOH	COOH	CH_3	COOH	COOH	H	COOH
COOH	CH_3	H	H	H	H	H	CH_3	H
V.			VI.			VII.		

von welchen die *cis*-Formen (VI u. VII) inaktive Mesoformen darstellen. Die *trans*-Form (V) — welche sich im allgemeinen bei Ringverbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffsystemen und einem pseudoasymmetrischen Kohlenstoff in 2 Spiegelbildformen auflösen läßt:

Digitized by Google

$$\begin{array}{cccc} H & H & COOH & \\ COOH & CH_3 & H & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{cccc} H & CH_3 & COOH & \\ COOH & H & H & \end{array}$$

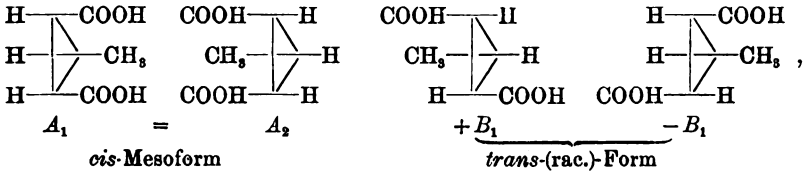
— existiert hier, da ein Substituent (H) der pseudoasymmetrischen Gruppe $CH(CH_3)$ identisch ist mit einem Substituenten der asymmetrischen Gruppen, nur in *einer* inaktiven Form; die beiden Bilder kommen durch Drehung des einen um 180° zur Kongruenz.

In der Literatur sind bisher zwei 3-Methyl-trimethylen-1,2-dicarbonsäuren beschrieben worden: eine von Preisweck[1]) mit dem Schmelzpunkt 108°, erhalten durch Verseifen des aus Natrium-malonester und α-Brom-crotonsäureester entstehenden Tricarbonsäureesters und nachfolgende Destillation, wobei das Anhydrid entsteht:

$$NaHC.(COOR)_2 + CH_3.CH{=}CBr.COOR \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CH\text{—}CH.COOR \\ \quad\quad\quad\

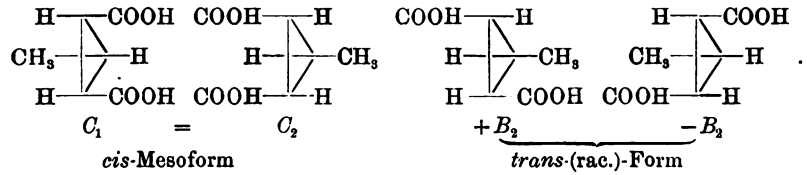
und der durch Reduktion der Dibromsäuren entstehenden (Schmelzp. 138—140°) die Form (VII) zukommt und zwar auf Grund folgender Überlegungen.

Beide racemischen Säuren (Schmelzp. 200 und 189°) geben — einerlei ob die H_2-Addition in *cis-* oder *trans*-Anlagerung erfolgt — dieselben zwei Reduktionsprodukte und eben *nur zwei*, während *drei* verschiedene Methyl-trimethylen-dicarbonsäuren möglich sind (*A*, *B* und *C*). Aus den ungesättigten Säuren entstehen bei *cis-Anlagerung* der Wasserstoffatome:



cis-Mesoform — *trans*-(rac.)-Form

desgleichen bei *trans*-Addition:

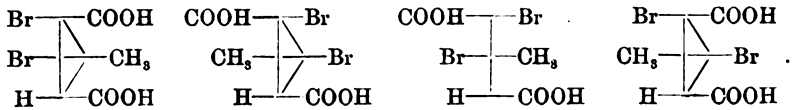


cis-Mesoform — *trans*-(rac.)-Form

Die racemische *trans*-Form ergibt sich also bei der Reduktion auf jeden Fall und entspricht als *trans*-Form jedenfalls der höher schmelzenden Dihydroverbindung (Schmelzp. 147°), während für die niedrig schmelzende (Schmelzp. 94°) entweder Form *A* oder *C* zur Wahl steht. Die von beiden übrigbleibende Formel gebührt dann der dritten Dihydrosäure, welche durch Reduktion der Dibromadditionsprodukte beider Methyl-cyclopropen-dicarbonsäuren entsteht (Schmelzp. 138—140°).

Die Entscheidung über die Verteilung der Konfigurationsformeln *A* und *C* und damit zugleich die Entscheidung, ob die H_2-Addition in *cis-* oder *trans-* vor sich geht, ist möglich, wenn man die bei den Dibrom-methyl-cyclopropan-dicarbonsäuren sich ergebenden Beziehungen mit heranzieht.

Jede der beiden ungesättigten Säuren liefert mit Brom nur je *ein* Dibrom-Additionsprodukt. Diese beiden Dibromsäuren sind verschieden voneinander und isomer. Die Theorie fordert vier solcher Raumisomerer und zwar



1-*cis*- 2-*trans*- 3-*trans*- 4-*cis*-

Digitized by Google

Erstere beiden sind durch *cis*-, letztere durch *trans*-Anlagerung von Brom ableitbar. Bei Äthylenverbindungen ist die *trans*-Anlagerung von Halogen die Regel. Durch Ersatz der beiden Bromatome durch Wasserstoff muß entstehen aus

1. → *A* 2. → B_1 3. → B_2 4. → *C*.

Die Form *B* ist aber die bei der katalytischen Reduktion beider ungesättigten Säuren hauptsächlich entstehende *trans*-Form vom Schmelzp. 147°. Diese wird jedoch aus der Dibromsäure, Schmelzp. 244°, durch Reduktion *nicht* gewonnen. Folglich sind die der Form *B* (Schmelzp. 147°) entsprechenden Bilder 2. oder 3. nicht die bekannte Dibromsäure (Schmelzpunkt 244°). Diese ist aber, wie dargelegt, aus der ungesättigten Säure (Schmelzp. 200°) durch *trans*-Bromanlagerung entstanden, also kommt für sie nur noch die Formel 4 der Dibromsäure in Frage. Sie liefert bei der alkalischen Reduktion neben der ungesättigten Säure (Schmelzp. 189°) die dritte gefundene Dihydrosäure (Schmelzp. 138—140°), die bei der katalytischen Reduktion der Methylcyclopropensäure nicht erhalten wurde. Diese muß also, da sie aus der Form 4. durch Wasserstoffsubstitution des Broms entstanden ist, der Figur *C* entsprechen, die als *cis*-Modifikation niedriger schmelzen muß als Form *B* (Schmelzp. 147°). Für die bei der katalytischen Hydrierung der beiden ungesättigten Säuren gebildete, niedrigschmelzende Methyl-trimethylendicarbonsäure bleibt nur noch die Konfiguration *A* übrig. Die H_2-Addition ist also in *cis*-Position vor sich gegangen.

Nun sind die gesamten Beziehungen geklärt. Die beiden ungesättigten Säuren (Formeln I und II S. 125) führt katalytische Reduktion in dieselben zwei gesättigten Säuren über, wobei sich die Wasserstoffatome in cis-Position zu *A* (Schmelzp. 94°) und *B* (Schmelzp. 147°) anlagern; dagegen erfolgt die Bromaddition an die ungesättigten Säuren in *trans*-Position und es entsteht aus jeder racemischen Säure eine andere Dibromverbindung, nämlich aus der *trans*-Säure (Schmelzp. 200°) ⟶ 4-*cis*-(Schmelzp. 240°) und aus der *cis*-Säure (Schmelzp. 189°) ⟶ 3-*trans*-Verbindung (Schmelzp. 232°). Beide Dibromverbindungen liefern bei der Reduktion mit Natriumamalgam die gleiche ungesättigte racemische Dicarbonsäure (Schmelzp. 189°). Daneben bildet sich aus der Dibromsäure (Schmelzp. 244°) die dritte gesättigte Säure $C_6H_8O_4$ von der Raumformel *C-cis* (Schmelzp. 138—140°). Als *trans*-Verbindung gibt die Dihydrosäure (Schmelzp. 147°) ebensowenig ein Anhydrid als die Säure 200°; auch gelang es nicht, ein Bromsubstitutionsprodukt derselben herzustellen.

Solche gebromte Methyltrimethylen-dicarbonsäuren entstehen eben bloß durch Additionsreaktion aus den ungesättigten Methylcyclopropen-dicarbonsäuren. Haftet dann das Brom am

Digitized by Google

Ring, so ist es z. B. nicht auf dem Wege der Fittigschen Reaktion durch Alkyle ersetzbar. Wohl aber kann man, wie oben gesagt, die Dibromsäuren durch Natriumamalgam in geringem Betrage zur bromfreien gesättigten Säure reduzieren und außerdem kann, wie ich mit Frl. Gebhardt fand, durch Kochen der Dibromsäure mit Soda oder sogar durch längeres Kochen mit Wasser ein Bromatom eleminiert werden. Dabei entstehen dieselben Verbindungen, welche ich 1893 durch Behandeln der Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure mit Brom und Wasser gewonnen und als Oxalbrombuttersäure (VIII) und deren Lacton (IX) angesprochen hatte.

Deren Formeln lassen sich leicht aus Formel II der Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure, nicht aber aus Formel I ableiten.

VIII. $CH_3HC\begin{cases}CO.COOH\\CHBr.COOH\end{cases}$,

IX. $CH_3C\begin{cases}C(COOH)—O\\CHBr——CO\end{cases}$,

X. $CH_3.(OH)C\begin{cases}CBr.COOH\\CH.COOH\end{cases}$,

XI. $CH_3C\begin{cases}O—\\CBr.CO\\CH.COOH\end{cases}$.

Nach Auffassung von G. I. T. entstehen die „Oxalbrombuttersäure“ und ihr Lacton aus der Bibromsäure mit Soda durch Austausch eines Broms durch Hydroxyl, dementsprechend aus der ungesättigten Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure (I) mittels Bromwasser durch Addition von HOBr. Demnach bleibt bei beiden Reaktionen der Dreiring unversehrt. Die Verbindungen haben die Formeln X bzw. XI. Da G. I. T. ferner den entscheidenden Befund berichten, daß das gebromte Lacton (XI) durch bloßes Erhitzen aus Dibrom-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure gewonnen und mittels Phosphorpentachlorid und Brom in diese zurückverwandelt werden kann, so schließe ich mich ihrer Auffassung in bezug auf die Konstitution dieser Verbindungen an. Das bromfreie Lacton hat demnach die Formel XII.

XII. $CH_3 \cdot C\begin{cases}O—\\CH \cdot CO\\CH \cdot COOH\end{cases}$.

Der neudargestellte Monomethylester des Bromlactons (XI) schmilzt merkwürdigerweise bei derselben Temperatur (98°) wie der ganz anders zusammengesetzte bromfreie Dimethylester, den G. I. T. aus Methyl-cyclo-

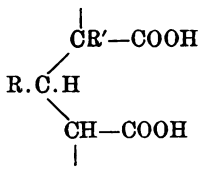
Digitized by Google

propen-dicarbonsäure-methylester und Natrium-methylat gewonnen haben. Ich erwähne dies nur, um darauf aufmerksam zu machen, wie häufig in diesem Gebiet solche Schmelzpunkts-Koinzidenzen zu beobachten sind und wie leicht sie irreführen können.

Die vorstehend gebrachte Übersicht über das gesamte Material ergibt vor allem die bemerkenswerte Tatsache, daß alle diese Dreiringverbindungen, *auch die ungesättigten*, entgegen der früher allgemein verbreiteten Ansicht der Chemiker, trotz der Spannung des Rings nicht allein existensfähig, sondern auch den Angriffen der meisten Reagenzien gegenüber sehr beständig sind. Mit Ausnahme der Oxydation der Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure mit Permanganat zu Malonsäure und der gewaltsamen Aufspaltung derselben Säure mit Jodwasserstoff im Rohr zu Methylglutaconsäure (beide Reaktionen sind von G. I. T. gefunden) kennen wir keine Reaktion derselben, die unter Ringspaltung vor sich geht.

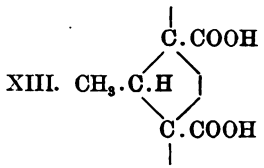
Die Erklärung für die Stabilität der von ihnen und mir bearbeiteten ungesättigten Dreiringverbindungen geben G. I. T. in Ausführungen, auf die wegen Raummangels hier nur verwiesen sei, denen ich mich aber durchaus nicht anschließen kann.

Unentwegt festhaltend[1]) an der Hypothese, daß die Alkylglutaconsäuren mit „mobilem Wasserstoffatom" die sogenannte „semi-aromatische" Struktur



(R=H od. Alkyl),

XIII.



mit zwei freien Valenzen an den α- und γ-Kohlenstoffatomen besäßen, übertragen sie diese Auffassung auf die Methyl-cyclopropen-dicarbonsäuren und schreiben der „allein existierenden" Säure (Schmelzp. 200°) die „normale" Konstitution (XIII) zu, *„obwohl in Lösung die labile Form (I) als definitive Phase vorhanden sein muß, da viele ihrer Reaktionen augenscheinlich Reaktionen dieser Formen sind"*. Ich kann hier hinzufügen, daß G. I. T. *alle* von ihnen beschriebenen Reaktionen auf diese Konstitutionsformel I gründen, mit Ausnahme der Esterbildung, worüber gleich zu reden sein wird. Jedenfalls gestehen die Herren also die Existenzmöglichkeit zweier isomerer Formen zu.[2]) Zwischen ihrer normalen Formel (XIII) und der

[1]) Trotz meiner Einwände und Widerlegungen [A. 428, 25 (1922)].

[2]) Allerdings im Sinne Laarscher Tautomerie, „doch ist zu bedenken, daß solches Zusammenfließen zweier Formen oder Zustände bei einer Flüssig-

Digitized by Google

symmetrischen Formel (II), namentlich wenn man diese in Thieleschem Sinne mit Partialvalenzen schreibt, kann ich keinen Unterschied erblicken, so daß die Konstitutionswahl wiederum auf die Formel I und II hinauskommt. — Die optische Spaltbarkeit der Säure entscheidet aber, wie gezeigt, eindeutig zugunsten von Formel I, somit auch gegen die semi-aromatische Formel und so fallen alle Schlußfolgerungen, die sich auf diese gründen, in sich zusammen. Da die Säure, wie gezeigt, leicht Brom, ebenso (katalytisch) Wasserstoff und, wie G. I. T. selbst zeigen, glatt HOBr addiert, so ist dadurch auch die von ihnen den semi-aromatischen Säuren speziell zugeschriebene Resistenz gegen Additionsreaktionen völlig widerlegt.

Nicht ganz so einfach wie bei der Säure liegt die Frage bei den Estern. Nach meinen Versuchen geben die zwei Formen der Säure (Schmelzp. 200° bzw. 189°) *gesonderte* Diäthyl- und Dimethyl-ester.

G. I. T. haben von der Säure (Schmelzp. 200°) allein nicht weniger als *drei* isomere Diäthyl- und ebenso drei Dimethyl-ester beschrieben, die sie als „normalen" (vgl. oben, Schmelzp. 36—39°, Siedep. 135°, 20 mm), „labilen" (entspr. I, Siedep. 155°, 20 mm) und „Enol"-Ester unterscheiden, wobei alle drei, wie auch meine beiden Ester, bei der Ozonspaltung nur Acetyloxalessigester ergeben.

Der „*normale*" *Diäthylester* ist der längstbekannte, von Jones[1]) zuerst beschriebene, den wir ebenfalls mehrfach dargestellt und benutzt hatten. Über Darstellung und Beschreibung der beiden anderen Ester vgl. man die Abhandlung der englischen Autoren.

Zur Frage der Ester ist zu sagen: der stabilste dieser drei Ester ist sicherlich der altbekannte feste (Schmelzp. 38°; „normale"). Die Ozonspaltung weist ihm die Konstitution entsprechend Säure I zu, ebenso wie die optische Spaltung dieser Säure, aus der er über das Silbersalz allein entsteht, desgleichen bei der gewöhnlichen Veresterungsmethode im überwiegenden Maße.[2]) Der hierbei zu 5 Proc. entfallende „labile" Ester entspricht vermutlich der symmetrischen Form (II) und siedet daher auch höher. Eine Verbindung dieser Form vermag allerdings nicht in die Enolform überzugehen. Die Existenz

---

keit, die man nicht auf Einheitlichkeit kontrollieren kann, begreiflich, nicht aber bei einer festen krystallisierten Substanz, die entweder die eine oder die andere Konstitution haben müßte (Claisen, Privatmitteilung).

[1]) Soc. 87, 1062 (1905).

[2]) Ich habe die zwei anderen Ester nicht beobachtet und die englischen Angaben über diese aus Mangel an Material und Mitteln nicht nachprüfen können.

Digitized by Google

einer Enolform ist an sich unwahrscheinlich[1]) und, wie G. I. T. selbst sagen, sonst nie beobachtet. Eine Substanz der symmetrischen Formel (II) besitzt aber an den Carbonyl-Sauerstoffatomen des konjugierten Doppelbindungs-Systems Restaffinitäten (Partialvalenzen), an welche die Metallatome (oder -verbindungen) unter Bildung tiefgefärbter Komplexe gebunden werden könnten, ähnlich wie im Chlorophyll, Blutfarbstoff usw.

Nach diesen Darlegungen glaube ich mit Recht behaupten zu dürfen, daß die semi-aromatische Formulierung der Methylcyclopropendicarbonsäuren, ebenso wie die der Alkylglutaconsäuren abzulehnen ist und die Formel (I) bewiesen ist. Diese Säure existiert — mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit — in zwei isomeren, racemischen Isomeren.

Versuchsteil.

Die Ausbeute an

3-Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure (Schmelzp. 200°).

nach dem Darstellungsverfahren von Feist läßt sich auf 75 Proc. der theoretischen steigern, indem nach der alkalischen Spaltung des Bromisodehydracetsäureesters mit überschüssiger Schwefelsäure (100 g + 100 g Wasser auf 100 g Bromester) angesäuert, zehnmal ausgeäthert, dann die schwefelsaure Lösung mit Natriumacetat abgestumpft, auf $^1/_4$ Volum eingedampft, wieder angesäuert und noch mehrmals ausgeäthert wird.

An Salzen wurden neu dargestellt das *saure Natriumsalz* (Ber. Na 14,03; Gef. 13,75 Proc.) und das *neutrale Silbersalz* aus dem Natriumsalz mit Silbernitrat als voluminöser, recht lichtbeständiger Niederschlag. Bei gelindem Erwärmen verpufft es lebhaft.

0,3385 g Salz: 0,2068 g Ag.

$C_6H_4O_4Ag_2$ Ber. Ag 60,64 Gef. Ag 61,09.

Zu bestimmtem Zwecke wurde gelegentlich das *Phenylhydrazinsalz* bereitet, welches aus Alkohol in weißen Krystallen (Schmelzp. 138°) herauskommt.

---

[1]) „Nach meinen doch ziemlich reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Enolisierung sehe ich keinen rechten Grund, warum ein Enol hier sich bilden und stabilisieren sollte“ (Claisen, Privatmitteilung).

Digitized by Google

0,2160 g Salz: 27,40 ccm N (20°, 783 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 15,64 Gef. N 15,37.

Optische Spaltung. Eine siedende Lösung der Säure, nach und nach mit 1 Äq. Chinin versetzt, scheidet beim Abkühlen das *saure Chininsalz* der d-Säure ab, das nach Reinigung aus Wasser mit Tierkohle in seidigglänzenden Nadeln (Schmelzpunkt 157°) krystallisiert.

0,1533 g Salz: 0,3756 g CO_2, 0,0881 g H_2O.

$C_{26}H_{30}O_6N_2$ Ber. C 66,95 H 6,44
Gef. „ 66,84 „ 6,43.

Die Krystallfraktionen aus der Mutterlauge wurden fraktioniert krystallisiert. Die letzten Anteile sind braun und sirupös. Die aus allen Salzfraktionen isolierten aktiven Säuremengen schmolzen sämtlich bei 200°. Bei verschiedenen Spaltversuchen ergab sich die spezifische Drehung der Säure

1. aus der schwerstlöslichen Fraktion zu $(\alpha)_D = +\ 265{,}66°$,
   aus der letzten Mutterlauge zu $(\alpha)_D = -\ 103{,}11°$,
2. aus der schwerstlöslichen Fraktion zu $(\alpha)_D = +\ 215°$,
   aus der letzten Mutterlauge zu $(\alpha)_D = -\ 141°$,
3. aus der schwerstlöslichen Fraktion zu $(\alpha)_D = +\ 215°$,
   aus der letzten Mutterlauge zu $(\alpha)_D = -\ 156°$.

Der *Dimethylester*[1]) wurde mit methylalkoholischer Salzsäure, besser mit Methylalkohol, und Schwefelsäure, sowie aus dem Silbersalz bereitet. Farblose Nadeln, Schmelzp. 32° (aus Ligroin). Siedep. 122°, 20 mm.

0,3174 g Subst.: 0,6600 g CO_2, 0,1764 g H_2O.

$C_8H_{10}O_4$ Ber. C 56,47 H 5,88
Gef. „ 56,71 „ 5,90.

0,1623 g in 32,029 g Chloroform: Siedepunktserhöhung 0,110°.
0,3470 g „ 32,029 g „ : „ 0,353°.

Mol.-Gew. Ber. 170 Gef. 165,8 158,6
Mol.-Refraktion S. 129.

Beim Verseifen mit 10-proc. Kalilauge (½ Stde. Kochen) wie auch mit 5-proc. Salzsäure (2 Stdn.) entstand die Säure 200°.

Der *Diäthylester*[1]), nochmals mittels Alkohol und Schwefelsäure bereitet, hat den Schmelzp. 38° und Siedep. 135°, 15 mm und gibt beim Verseifen die Säure (Schmelzp. 200°).

---

[1]) Vgl. Jones, Soc. 87, 1062 (1905).

Digitized by Google

Es gelang nicht, saure Ester der Säure darzustellen. Aus dem sauren Natriumsalz entstand beim Erwärmen mit Dimethylsulfat der Dimethylester, zunächst als braunes Öl, das bei 112°, 21 mm farblos überging und im Kältegemisch erstarrte. Schmelzp. 32°.

Versuche zur *Anhydridbildung* der Säure (Schmelzp. 200°) durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäure-anhydrid waren seinerzeit[1]) erfolglos geblieben. Neue, oft wiederholte Versuche von Hembd (Behandeln des sauren Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid, des neutralen Salzes mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid), von Schroeder (gelindes Behandeln der Säure mit Acetylchlorid), von Osterloh (Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Säure), führten ebenfalls nicht zum Ziel. Bei letztgenanntem Versuch erhielten wir ein chlorfreies, aromatisch riechendes, bei 111—116°, 15 mm siedendes Öl mit Säurecharakter (Gef. C 54,93, 52,64; H 5,63, 5,58), dessen Identität mit dem von G. I. T. aus der Säure durch Erhitzen mit zehnfacher Menge Essiganhydrid im Rohr auf 220° in kleiner Menge erhaltenen angeblichen Oxyanhydrid (Öl; Siedep. 185—190°, 20 mm) dahinsteht.

Ebensowenig als die Anhydridbildung herbeizuführen war, gelang es, die Carboxylgruppen der Säure (Schmelzp. 200°) in ähnliche Ringgebilde zu zwingen, also z. B. ein Anil, ein Ureid derselben darzustellen, oder sie mit Phenol nach Art der Baeyerschen Anthrachinonsynthese umzusetzen.

Erhitzt man die Säure (2 g) mit $2^1/_2$ Mol. Anilin im Ölbad auf 150°, so löst sich das erkaltete Produkt nur unvollkommen in Äther. Die Ätherlösung wird mit Salzsäure von Anilin befreit, der hellbraune, pulvrige Rückstand der verdampften Ätherlösung nebst dem in Äther unlöslich gebliebenen Teil des Rohprodukts mit Methylalkohol ausgekocht und dann aus viel Eisessig umkrystallisiert. Das weiße Produkt, Schmelzp. 246°. ist das *Dianilid.*

0,1307 g Subst.: 10,6 ccm N (16,8°, 772 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ Ber. N 9,58 Gef. N 9,52.

Durch Erhitzen dieser Verbindung über 300° (Ölbad) entstand eine dunkle Schmelze, aus welcher kein Anil isolierbar war.

Mit Harnstoff (1 Mol) einige Zeit in wäßriger Lösung gekocht, gibt die Säure das *Harnstoffsalz*, welches durch Eindampfen als rasch erstarrendes Öl, löslich in Wasser und in heißem Alkohol, Schmelzp. 215°, gewonnen wird.

0,0578 g Salz: 7,8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_7H_8O_4N_2$ Ber. N 15,22 Gef. N 15,43.

[1]) Feist, a. a. O. S. 761. — Daß G. I. T. äußern, ich hätte das Gegenteil behauptet, beruht wohl auf einem Mißverständnis.

Digitized by Google

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen im Paraffinbad unter Ammoniakabgabe; der Rückstand, aus Wasser ungelöst, ist ein braunes Pulver, aus dem kein einheitlicher Körper isolierbar war. Das gleiche Resultat war nach Erhitzen des Salzes mit Kaliumbisulfat zu verzeichnen.

Mit Phenol erhitzt (170—175°) kondensierte sich die Säure weder in Anwesenheit von konz. Schwefelsäure, noch von Chlorzink oder Bisulfat.

Die isomere *3-Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure* vom Schmelzpunkt 189° wird — nach Feist — aus dem Dibromadditionsprodukt der Säure, Schmelzp. 200°, mit Natriumamalgam bereitet. Die nötige Dibrom-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure muß zu diesem Zweck mittels großen Bromüberschusses (50 g) aus der Säure, Schmelzp. 200°, (15 g) dargestellt werden, um sicher alle ungesättigte Säure zu bromieren, welche sonst eventuell die aus der Dibromsäure gewonnene Säure, Schmelzp. 189°, isomerisieren kann. — Die in meiner ersten Abhandlung angegebenen Eigenschaften der Säure, Schmelzp. 189°, und deren Unterschiede von der isomeren wurden bestätigt. Neu bestimmt wurde das Mol.-Gew.

0,2286 g in 10,1985 g Äther; Siedepunkterhöhung = 0,33°. — 0,2134 g in 11,4906 g Äther; Siedepunkterhöhung = 0,28°.

$C_6H_6O_4$ (Mol.-Gew.) Ber. 142 Gef. 147,7 146,3.

Optische Spaltung: a) mit Chinin. 10 g Säure, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit konz. alkoholischer Lösung von 1 Mol (26,5 g) Chinin gemischt und in $^3/_4$ Liter Alkohol gegossen. Durch sukzessives Eindampfen bei gelinder Wärme wurden vier, in Nadeln krystallisierte, Fraktionen und drei ölige Mutterlaugen gewonnen, die einzeln mehrfach ohne stärkeres Erwärmen — um Isomerisierung zu vermeiden — umgelöst wurden. Die freie optisch aktive Säure aus allen Fraktionen schmolz bei 189°. Auffallend war die leichtere Löslichkeit dieser Fraktionen der Säure, Schmelzp. 189°, gegenüber der der aktiven Säuren Schmelzp. 200°.

Die Säure aus dem schwerstlöslichen Chininsalzanteil ist die d-Form $[\alpha]_D = +\ 179{,}8°$. Die höchste erzielte spezifische Linksdrehung betrug $[\alpha]_D = -\ 118°$.

b) mit Brucin. Das saure Brucinsalz hat den Schmelzp. 156°.

0,1626 g Salz: 7,26 ccm N (20,5°, 760,5 mm). — 0,2871 g Salz: 13,29 ccm N (20,5°, 760 mm).

$C_{32}H_{32}O_8N_2$ Ber. N 5,22 Gef. N 5,09 5,29.

Das Brucinsalz der l-Form ist das schwerer lösliche. Die freie optisch aktive Säure aus der 1. Fraktion hatte

Digitized by Google

$[\alpha]_D = -115{,}44^0$; die aus der öligen Mutterlauge (5. Fraktion): $[\alpha]_D = +57{,}37^0$.

Umwandlung der Säure, Schmelzp. 189°, in die Säure, Schmelzp. 200°.

Während die höherschmelzende Säure in die tieferschmelzende bisher nur über die Dibromverbindung übergeführt werden konnte und, wie Herr Schroeder fand, beim Kochen mit konz. Alkali nicht in letztere übergeht, gelingt der umgekehrte Übergang, abgesehen von den eingangs erwähnten unkontrollierbaren, spontanen Wandlungen, sowohl durch Einwirkung konz. Schwefelsäure als durch Kochen mit konz. Lauge.

a) 0,5 g Säure, Schmelzp. 189°, wurden in 10 g kalter konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach 40 Stunden auf Eis gegossen und ausgeäthert. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 194 bis 195°, so daß die Umwandlung wohl nur z. T. stattgefunden hat.

b) 0,5 g Säure wurden mit 6 Mol 40-proc. Natronlauge $^3/_4$ Stunden gekocht. Durch Ansäuern wurde eine Säure mit dem Schmelzp. 191—192° gewonnen, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf 199—200° erhöhen ließ.

Die Ester der Säure, Schmelzp. 189°, wurden sowohl mittels des betreffenden Alkohols und Schwefelsäure als über das Silbersalz dargestellt, zeigten beidemal gleiche Eigenschaften und ließen sich wieder zur Säure, Schmelzp. 189°, verseifen, die ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht änderte.

Diäthylester. Schmelzp. 36—37°. Siedep. 125°, 16 mm. Mischschmelzpunkt mit dem isomerem Ester 37—37,5°.

0,1832 g Subst.: 0,4129 g CO_2, 0,1183 g H_2O. — 0,1599 g Subst.: 0,3557 g CO_2, 0,1002 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$	Ber.	C 60,66		H 7,06	
	Gef.	„ 60,81	60,54	„ 7,14	7,09

Dimethylester. Schmelzp. 30,5°. Siedep. 116°, 20 mm. Mischschmelzpunkt mit isomeren Ester 29—30° Mol. Refrakt. s. S. 129.

0,1873 g Subst.: 0,3862 g CO_2, 0,1051 g H_2O. — 0,1510 g Subst.: 0,3117 g CO_2, 0,0839 g H_2O.

$C_8H_{10}O_4$	Ber.	C 56,47		H 5,88	
	Gef.	„ 56,25	56,32	„ 6,42	6,26.

Anhydrisierungsversuch. Die Säure, Schmelzp. 189°, reagiert bedeutend schneller mit Acetylchlorid als die isomere Säure. Die Behandlung war die gleiche wie bei letzterer. Beim Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids schied sich in der eisgekühlten Vorlage Eisessig aus. Der bräunliche Destillationsrückstand, in welchem Essigsäure durch Kakodylreaktion nachweisbar war, ließ sich unersetzt bei 56° über Phosphor-

Digitized by Google

pentoxyd zur Gewichtskonstanz bringen. Nach der Analyse liegt ein gemischtes Anhydrid der Säure mit Essigsäure vor: ($C_6H_6O_4 + C_2H_4O_2 - H_2O$) oder ($C_6H_6O_4 + 2C_2H_4O_2 - 2H_2O$).

0,2027 g Subst.: 0,3928 g CO_2, 0,0726 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_6$	Ber.	C 53,09	H 4,42
$C_8H_8O_5$	„	„ 52,5	„ 3,82
	Gef.	„ 52,87	„ 4,01.

Konstitutive Umwandlungen der beiden isomeren Säuren.

I. Durch Addition.

Die beiden Säuren liefern mit *Brom* verschiedene gesättigte Bibromsäuren, welche beide mit Natriumamalgam dieselbe ungesättigte Säure, Schmelzp. 189°, entstehen lassen. Das Dibromprodukt der Säure, Schmelzp. 200°, ist schon früher von mir beschrieben und hat den Schmelzp. 244°; das der Säure, Schmelzp. 189°, schmilzt bei 232°; der Mischschmelzpunkt beider liegt bei 234°. Weitere, ebenfalls geringe, aber konstant beobachtete Unterschiede weisen die Ester beider bromierter Säuren auf. Den Diäthyl- und Dimethyl-ester der *3-Methyl-2,3-dibrom-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure* (Schmelzp. 244°) hatte bereits Jones (a. a. O.) vor Jahren durch Bromieren der betreffenden Ester der Methylcyclopropen-säure (Schmelzp. 200°) in nicht ganz reiner Form erhalten. Sie wurden nun, ebenso wie die der Dibromsäure (Schmelzp. 244°) aus den Dibromsäuren mit dem betreffenden Alkohol und Schwefelsäure hergestellt.

Diäthylester a) *der Säure*, Schmelzp. 244°, durch Erhitzen (2 Stunden) von 5 g Säure mit 50 ccm Alkohol + 5 ccm konz. Schwefelsäure. Glycerinähnliche, farblose Flüssigkeit, Siedep. 183—184°, 13 mm. Ausbeute 80 bis 85 Proc.

0,2046 g Subst.: 0,2514 g CO_2, 0,0768 g H_2O. — 0,1786 g Subst. 0,1878 g AgBr.

$C_{10}H_{14}O_4Br_2$	Ber.	C 33,52	H 3,91	Br 44,69
	Gef.	„ 33,51	„ 4,2	„ 44,75.

b) *der Säure*, Schmelzp. 232°. Ebenso dargestellt. Siedep. 177°, 13 mm.

0,2038 g Subst.: 0,2511 g CO_2, 0,0764 g H_2O. — 0,1961 g Subst.: 0,2059 g AgBr.

	Gef.	C 33,60	H 4,19	Br 44,68.

Dimethylester a) *der Säure*, Schmelzp. 244°. Aus 4 g Säure, 40 ccm Methylalkohol und 5 ccm Schwefelsäure. — Weiße Nadeln. Schmelzp. 77°. Ausbeute 80 Proc.

Digitized by Google

0,1984 g Subst.: 0,2111 g CO_2, 0,0518 g H_2O. — 0,2138 g Subst.: 0,2423 g AgBr (n. Pringsheim).

$C_8H_{10}O_4Br_2$	Ber.	C 29,09	H 3,03	Br 48,48
	Gef.	„ 29,02	„ 2,92	„ 48,23.

b) *der Säure*, Schmelzp. 232°. Der Ester schmilzt bei 72°. — Mischschmelzpunkt der isomeren Ester 74,5—75°.

0,2036 g Subst.: 0,2169 g CO_2, 0,0524 g H_2O. — 0,1946 g Subst.: 0,2220 g AgBr (Pringsheim).

Gef.	C 29,05	H 2,88	Br 48,55

Mol. Refrakt. beider Ester s. S. 130.

In keinem der beiden Dimethylester ließen sich Bromatome durch Alkyle ersetzen beim Behandeln mit Natrium oder Kalium und Jodalkyl unter Äther (50 Stunden Wasserbad).

3-Methyl-3-oxy-2-brom-cyclopropan-1,3-dicarbonsäure und ihr Lacton (Formel X und XI).

Die Lactonsäure, entweder durch Kochen der Dibromsäure (10 g) mit Wasser (150 ccm; 2 Stunden) (Analysen 1—3) oder mit gesättigter Sodalösung (125 ccm) (Analysen 4 und 5) bereitet, entfärbt Permanganat nur langsam, gibt keine Schmelzpunkts-Depression mit Feists „Oxalbrombuttersäurelacton" und titriert sich als einbasische Lactonsäure, geht bei Alkaliüberschuß schon in der Kälte in das Salz der zweibasischen Oxysäure über, während beim Kochen mit Alkali die Hydroxylgruppe ein drittes Äquivalent Base bindet oder HBr-Abspaltung statttfindet (? vgl. S. 145).

1. 0,1734 g Subst.: 0,2056 g CO_2, 0,0372 g H_2O. — 2. 0,1750 g Subst.: 0,2077 g CO_2, 0,0375 g H_2O. — 3. 0,1193 g Subst.: 0,1022 g AgBr. — 4. 0,1860 g Subst.: 0,2196 g CO_2, 0,0394 g H_2O. — 5. 0,1826 g Subst.: 0,1393 g AgBr.

$C_6H_4O_4Br$

Ber.	C 32,58			H 2,26			Br 36,19		
Gef.	„ 32,35	32,38	32,21	„ 2,40	2,40	2,37	„ 36,45	36,45.	

0,0426 g Subst. verbrauchen 2,25 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. einbas. = 1,93 ccm); weiter zugesetzte 7,23 ccm NaOH zurücktitriert mit 5,9 ccm $^n/_{10}$-HCl: Verbrauch jetzt = 3,58 ccm NaOH (ber. zweibas. = 3,85 ccm); darauf mit i. G. 19,35 ccm $^n/_{10}$-NaOH *gekocht*, zurücktitriert mit 13,6 ccm $^n/_{10}$-HCl: Verbrauch = 5,7 ccm NaOH (ber. dreibas. = 5,79 ccm); nochmals mit i. G. 24,6 ccm Lauge gekocht, zurücktitriert mit 19,1 ccm HCl: Verbrauch = 5,5 ccm NaOH, (also dreibasisch).

Auch gelindes Erwärmen in wäßriger Lösung bewirkt schon die Aufspaltung der Lactonsäure zur zweibasischen Oxysäure, welche nur durch Verdunsten der Wasserlösung ohne jede Erwärmung rein isolierbar ist.

0,1734 g Subst.: 0,1892 g CO_2, 0,0442 g H_2O. — 0,1442 g Subst.: 0,1124 g AgBr.

$C_6H_7O_5Br$	Ber.	C 30,42	H 2,92	Br 33,05
	Gef.	„ 29,76	„ 2,83	„ 33,22.

Digitized by Google

Neu dargestellt wurde der *Methylester der Lactonsäure* aus 3 g Säure mit 20 ccm Methylalkohol und 3 g konz. Schwefelsäure. Nach üblicher Aufarbeitung und Extraktion mit Essigester wird das gelbe Öl destilliert. Der Ester geht farblos bei 166°, 15 mm, über und wird rasch fest. Schmelzp. 98° (aus Methylalkohol).

0,1826 g Subst.: 0,2372 g CO_2, 0,0444 g H_2O. — 0,1133 g Subst.: 0,0906 g AgBr.

$C_7H_7O_4Br$	Ber.	C 35,74	H 2,98	Br 33,76
	Gef.	„ 35,44	„ 2,27	„ 34,05.

Zur völligen Identifizierung der aus der Dibromsäure mit Soda gewonnenen Produkte mit den von Feist aus der ungesättigten Säure mittels Bromwasser erhaltenen wurde die Lactonsäure mit Natriumamalgam reduziert. Das bromfreie Lacton war identisch mit dem „Oxalbuttersäurelacton", Schmelzpunkt 140—141° (Formel XII).

0,1261 g Subst.: 0,2332 g CO_2, 0,0484 g H_2O. — 0,1254 g Subst.: 0,2288 g CO_2, 0,0484 g H_2O.

$C_6H_6O_4$	Ber.	C 50,70		H 4,22
	Gef.	„ 50,43	50,00	„ 4,28 4,30.

Der Komplex der offnen Säure (X) ist alkalibeständig; der Ring wird nicht gesprengt. Sowohl beim Kochen mit überschüssiger (5-proc.) Natronlauge, als mit gesättigter Barytlösung wurde, nach dem Ansäuern, neben geringen Mengen von Zersetzungsprodukten, stets die Hauptmenge als Bromlactonsäure wiedergewonnen. Weder Essigsäure noch Oxalsäure waren nachweisbar.

Durch Oxydation der Bromlactonsäure mit Permanganat entsteht unter Verbrauch von drei Sauerstoffatomen in einer Ausbeute von 30 Proc. der angewandten Säure eine dreibasische Säure $C_6H_5BrO_6$, Schmelzp. 225°, von bisher unaufgeklärter Konstitution. Da die Substanz beim Verestern einen *Di*methylester $C_6H(CH_3)_2.BrO_5$ gibt, der sich mithin von einer um 1 Mol. Wasser ärmeren (Oxy?)Dicarbonsäure bzw. Lactondicarbonsäure ableitet, so bleibt nur übrig, zu folgern, daß die Methylgruppe am Ring oxydiert, der Ring selbst aber bestehen geblieben ist.

5 g Bromlactonsäure, Schmelzp. 171° (XI), in 200 ccm 5-proc. Natronlauge gelöst, verbrauchten 178 ccm Permanganat (4 Proc.) (175 ccm entsprechen 3 At. Sauerstoff). Die vom Braunstein abgesaugte Lösung schäumt beim Ansäuern mit berechneter Menge Schwefelsäure lebhaft auf. Wasserdampf treibt Brom über, keine Essigsäure. Der Dampfdestillationsrückstand gibt an Äther eine Bromverbindung ab, die aus Äther in weißen

Digitized by Google

Blättchen hinterbleibt und, aus Aceton umkrystallisiert, bei 225° schmilzt. Aus dem Trockenrückstand der ausgeätherten wäßrigen Lösung läßt sich mit Äther noch eine weitere Menge derselben Substanz ausziehen. Ausbeute i. G. 2 g. Die Verbindung ist eine in Äther, Aceton, Alkohol, Essigester lösliche, in Benzol und Chloroform fast unlösliche Säure.

0,1146 g Subst.: 0,1178 g CO_2, 0,0209 g H_2O. — 0,1241 g Subst.: 0,1268 g CO_2, 0,0215 g H_2O. — 0,2583 g Subst.: 0,1941 g AgBr. — 0,1786 g Subst.: 0,1334 g AgBr.

$C_6H_5O_6Br$	Ber.	C 28,45		H 1,97		Br 31,62	
	Gef.	„ 28,04	27,89	„ 2,01	1,94	„ 31,98	31,79.

0,1127 g Subst. verbrauchen in der Kälte 12,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. dreibas. = 13,35 ccm); übertitriert mit 11,5 ccm NaOH und 10 Minuten gekocht, zurücktitriert mit 11,5 ccm HCl. Die Substanz ist also kein Lacton.

Mol.-Gew. (Kampfermethode). 0,0076 g Subst.: 0,0986 g Campfer: Depression = 8°. — 0,00958 g Subst.: 0,0703 g Campfer: Depression = 13,5°.

Mol.-Gew.	Ber.	252	Gef.	385 400.

Dimethylester. 4 g Säure mit 12 ccm Methylalkohol + 4 g konz. Schwefelsäure 3 Stunden gekocht, in Wasser gegossen, ausgeäthert; die Ätherlösung mit Soda entsäuert, hinterließ feine weiße Nadeln. Schmelzpunkt 76° (aus Methylalkohol).

0,1185 g Subst.: 0,1559 g CO_2, 0,0262 g H_2O. — 0,1346 g Subst.: 0,1777 g CO_2, 0,0319 g H_2O. — 0,1017 g Subst.: 0,1353 g CO_2, 0,0207 g H_2O. — 0,2099 g Subst.: 0,1521 g AgBr. — 0,1458 g Subst.: 0,1052 g AgBr.

$C_6H(CH_3)_2O_5Br$								
Ber.	C 36,50			H 2,66		Br 30,41		
Gef.	„ 35,89	36,08	36,29	„ 2,47	2,65 2,28	„ 30,84	30,71.	

0,0032 g Subst.: 0,077 g Campfer: 4,5° Depression.

Mol.-Gew.	Ber.	265	Gef.	340.

0,4956 g Subst.: 13,1044 g Aceton (n. Landsberger) $\Delta = 0{,}2°$. — 0,2080 g Subst.: 9,7420 g Aceton $\Delta = 0{,}15°$. — 0,1423 g Subst.: 6,6578 g Aceton $\Delta = 0{,}13°$.

Mol.-Gew.	Ber.	265	Gef.	327 261 281.

Reduktion der Methylcyclopropendicarbonsäuren.

Nachdem meine früheren Untersuchungen gezeigt hatten, daß die Säure, Schmelzp. 200°, sich weder durch alkalische noch saure Reduktionsmittel hydrieren ließ, wurde später[1]) die *katalytische Reduktion* in Angriff genommen. Da man vielfach die Beobachtung gemacht hat, daß die Wasserstoffanlagerung mit kolloidalem Platin, nach der Methode von Skita oder Willstätter, bei aromatischen Substanzen sehr gute Resultate gab,

[1]) S. Diss. Hembd S. 47 (1914); Osterloh S. 26 (1921).

Digitized by Google

bei aliphatischen dagegen kolloidales Palladium als Katalysator vorzuziehen ist, so war es von Interesse zu sehen, wie sich die ungesättigten Dreiringgebilde in dieser Hinsicht verhielten. Es ergab sich alsbald, daß die Platinkatalyse auch in Gegenwart von Gummi arabicum und bei Anwendung von 1 Atm. Überdruck versagte. Dagegen verlief die Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (Methode Paal) glatt.

Die beiden isomeren Säuren (Schmelzp. 200 u. 189°) verhielten sich bei dieser Behandlung gleich und lieferten dieselben gesättigten Produkte. Ich beschreibe daher die Darstellung nur einmal. Bei der Reduktion der Säure 189° wurde jedes Erwärmen vermieden, um Isomerisation zu verhüten.

4 g Säure wurden mit reinster Soda genau neutralisiert, mit kolloidalem Palladium (etwa 0,1 g auf 10 g Säure) versetzt und in der Schüttelente mit Wasserstoff, welcher Natronlauge, Silbernitrat und Permanganatlösung passiert hatte, behandelt. Er wird anfangs rasch, etwa 100 ccm in 15—20 Minuten, gegen Ende langsamer absorbiert. Bis zur Sättigung wurden 656 ccm (ber. 627 ccm) aufgenommen. Das Kolloid wurde dann mit Salzsäure ausgefällt, das Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Das als Ätherrückstand hinterbleibende Öl erstarrt bald im Vakuum zu Krystallen.

Das Rohprodukt — Ausbeute etwa 90 Proc. — schmilzt bei 123—126° und läßt sich durch Auskochen mit Benzol in zwei Stoffe trennen. Ungelöst bleibt die Hauptmenge, welche aus Xylol gereinigt bei 137°, nach weiterem Auskochen mit Benzol bei 138°, schließlich konstant bei 147° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt erleidet durch Feuchtigkeit leicht eine Depression bis auf etwa 138°. Löst man z. B. die Verbindung in Wasser, dunstet ab und preßt die Krystalle auf Ton, so schmelzen sie zuerst bei etwa 60° und erst nach längerem Trocknen über Pentoxyd ist der Schmelzpunkt wieder 147°.

Diese neue Säure entfärbt Soda-Permanganat nicht, ist also nicht etwa identisch mit β-Methylglutaconsäure gleichen Schmelzpunkts, außerdem liegt der Mischschmelzpunkt beider Säuren um 28° tiefer. Die Säure ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, heißem Toluol, unlöslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff.

0,1255 g Subst.: 0,2295 g CO_2, 0,0618 g H_2O.

$C_6H_8O_4$	Ber.	C 50,00	H 5,55
	Gef.	„ 49,87	„ 5,50.

Digitized by Google

Mol.-Gew. (Siedemethode in Äther 11,95 g): 0,0910 g Subst. = 0,110°; desgleichen 0,1685 g = 0,208°; 0,2064 g = 0,248°.

Mol.-Gew. Ber. 144 Gef. 146,1 143 147.

Das *Silbersalz* fällt aus der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat als weißer lichtbeständiger Niederschlag.

0,1488 g Salz: 0,1103 g CO_2, 0,0238 g H_2O, 0,0894 g Ag.

$C_6H_6O_4Ag_2$ Ber. C 20,11 H 1,67 Ag 60,33
Gef. „ 20,22 „ 1,78 „ 60,08.

Das *Baryumsalz*, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat, ist leichtlöslich in Wasser und krystallisiert wasserfrei.

0,3340 g Salz: 0,2790 g $BaSO_4$.

$C_6H_6O_4Ba$ Ber. Ba 49,17 Gef. Ba 49,15.

Löslich sind ferner das Mg, Cd, Zn, Bi und Manganosalz; Bleiacetat fällt weißen, Kupfersalze blauen, gelatinösen, in Ammoniak löslichen, Ferrosulfat rötlichbraunen Niederschlag aus der Natriumsalzlösung; mit Eisenchlorid erst beim Erwärmen Trübung, dann auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roter flockiger Niederschlag; löslich in Essigsäure unter Entfärbung; mit Zinnchlorür weiße Fällung, löslich im Überschuß.

Der *Dimethylester* wurde auf zwei Weisen dargestellt; einmal aus der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (Analyse 1), sodann durch katalytische Reduktion (mit Pd) des Dimethylesters der Methylcyclopropendicarbonsäure, (Schmelzpunkt 200°), (Analysen 2 und 3). Der hydrierte Ester ist eine farblose ölige, bei 208,5—209° unter gewöhnlichem Druck, bzw. bei 100° und 14 mm destillierende Flüssigkeit.

0,1259 g Subst.: 0,2567 g CO_2, 0,0862 g H_2O. — 0,1694 g Subst.: 0,3423 g CO_2, 0,1108 g H_2O. — 0,1582 g Subst.: 0,3199 g CO_2, 0,1023 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$ Ber. C 55,81 H 7,0
Gef. „ 55,63 55,11 55,15 „ 7,6 7,31 7,23.

Durch Verseifen dieses Esters mit 20-proc. Kalilauge wurde die Säure vom Schmelzp. 138°, beständig gegen Permanganat, wiedererhalten.

0,1690 g Subst.: 0,3141 g CO_2, 0,0903 g H_2O.

$C_6H_8O_4$ Ber. C 50,0 H 5,5
Gef. „ 50,61 „ 5,9.

Die hydrierte Säure gibt kein *Anhydrid*, ist also als *trans*-Form anzusprechen.

Die Säure blieb auch beim Erhitzen mit Brom — mit oder ohne roten Phosphor — auf 100° (10 Stunden) unverändert.

Das zweite der bei der Hydrierung der Säure 200° entstandenen Produkte war aus dem Rohsäuregemisch durch heißes Benzol herausgelöst

Digitized by Google

worden und blieb, nach Abdunsten des Lösungsmittels, in geringer Ausbeute als gelbliches Öl zurück, welches durch Reiben und Trocknen im Vakuum zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Krystalle schmolzen bei 78—80°, waren löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Essigester, heißem Toluol und Xylol, unlöslich in Ligroin. Aus diesen Lösungsmitteln schieden sich beim Abkühlen und Einengen keine Krystalle ab; beim völligen Eindampfen blieb wieder Öl zurück, das nur schwer krystallisierte. Nur gelegentlich wurde aus Chloroform ein weißes Pulver vom Schmelzp. 105—108° erhalten. Es wurde nun versucht, das schwer erstarrende Öl durch Vakuumdestillation zu reinigen. Bei 163°, 20 mm ging ein Teil als gelbliches Öl *neutraler* Reaktion über, welches weder im Kältegemisch noch im Vakuum fest wurde. Erst nach längerem Verweilen an der Luft schieden sich an der Gefäßwand Krystalle, Schmelzp. 94°, ab. Zu demselben Körper gelangt man, wenn man das Öl mit Wasser, worin es sich beim Erwärmen langsam löste, behandelt und abdunstet. Die Substanz entfärbt Permanganat nicht, ist also gesättigt. Das übergegangene Öl stellt, da die zweibasische Säure selbst nicht destillabel sein kann, zweifelsohne deren *Anhydrid* dar, das durch Wasser und schon durch Luftfeuchtigkeit in die Säure, die demnach augenscheinlich eine *cis*-Verbindung ist, zurückverwandelt wird. — Bei der Destillation des Öls blieb der größte Teil als Rückstand im Kolben; durch Aufnehmen mit Äther wurden daraus Krystalle, Schmelzp. 131°, gewonnen. Demnach ist das bei 70—80° schmelzende, in Benzol lösliche Produkt der Hydrierung ein Gemenge einer niedrigschmelzenden (94°) Säure, die in Form ihres Anhydrids überdestilliert werden kann, mit der isomeren gesättigten Säure (Schmelzp. 147°), deren Schmelzpunkt bei dem beschriebenen Versuch auf 131° herabgedrückt war.

Trotzdem wegen Materialmangels eine genaue Charakterisierung der Säure, Schmelzp. 94°, die wahrscheinlich mit der von Hembd bereiteten (Schmelzp. 108°) identisch ist, nicht möglich war, kann doch kein Zweifel sein, daß die Hydrierung der Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure *zwei* isomere Methyltrimethylen-dicarbonsäuren ergibt, von denen — wie die Theorie es verlangt — die eine höherschmelzende, kein Anhydrid liefernde, die *trans*-Verbindung, die niedrigschmelzende, beim Erhitzen im Vakuum als Anhydrid destillierende, die *cis*-Form darstellt.

Die Anhydridbildung dieser *cis*-Säure wurde auch durch folgenden Versuch dargetan: eine Portion der aus der Benzollösung erhaltenen Säure (Schmelzp. 78—80°), welche, wie schon dargelegt, jedenfalls z. T. aus der *trans*-Säure (Schmelzp. 147°) besteht, wurde 3 Stunden mit Acetylchlorid gekocht, dann das Acetylchlorid neben Kali verdunstet, wobei ein gelbliches Öl zurückblieb. Bei genauem Neutralisieren mit Soda blieb neben dem sich abscheidenden Natriumsalz eine kleine Menge einer gegen Soda beständigen Flüssigkeit übrig, welche abgesaugt wurde und beim Behandeln mit Wasser wieder Krystalle vom Schmelzp. 80° gab.

Digitized by Google

Ein Übergang der *cis*- in die *trans*-Säure wurde beobachtet, als versucht wurde, das rohe Gemisch der hydrierten Säuren (Schmelzp. 123—126°) durch Fraktionieren der daraus dargestellten Dimethylester zu scheiden. Der mit Methylalkohol und Schwefelsäure bereitete Rohester destillierte nun bemerkenswerterweise bei gewöhnlichem Druck fast quantitativ bei 208—209° über und gab bei alkalischer Verseifung einzig die höherschmelzende Methyl-trimethylen-dicarbonsäure (Schmelzpunkt 147°). Diese muß also, soweit sie nicht schon im Rohgemisch vorhanden war, bei der Veresterung mit Schwefelsäure aus der niedrigschmelzenden labilen *cis*-Form entstanden sein.

Eine dritte gesättigte Säure $C_6H_8O_4$ ist (vgl. S. 131) bei der Reduktion der Methyl-dibrom-cyclopropan-dicarbonsäure (Schmelzp. 244°) in geringer Menge als Nebenprodukt der ungesättigten Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure (Schmelzp. 189°) erhalten und durch Ausziehen mit Essigester isoliert worden. Sie schmilzt roh bei 137—140°, rein (aus Wasser) bei 138 bis 140°. Sie ist löslich in Essigester, Alkohol, heißem Wasser; unlöslich in Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol und Äther.

0,1936 g Subst.: 0,3569 g CO_2, 0,1014 g H_2O. — 0,1805 g Subst.: 0,3274 g CO_2, 0,0879 g H_2O. — 0,1832 g Subst.: 0,3332 g CO_2, 0,0851 g H_2O.

$C_6H_8O_4$	Ber. C	50,0			H	5,5
	Gef. „	50,29	49,50	49,60	„	5,8 5,45 5,20.

Zunächst war natürlich zu vermuten, daß diese Säure mit der *trans*-Säure (Schmelzp. 147°) identisch sei, um so mehr als der Schmelzpunkt letzterer leicht auf 138° herabzudrücken ist. Dagegen spricht aber die Schwerlöslichkeit der dritten Säure in heißem Xylol und die bemerkenswerte Unlöslichkeit in kaltem Äther. Auch gelang es nicht, den Schmelzp. 138—140° durch Umkrystallisieren, Auskochen mit Benzol oder Äther heraufzuschrauben. Vor allen Dingen aber gibt diese dritte hydrierte Säure einen *festen* Dimethylester vom Schmelzp. 62° (Ligroin).

II. Durch Oxydation.

Die Methyl-cyclopropen-dicarbonsäure (Schmelzp. 200°) entfärbt wohl sofort Permanganat, aber selbst wenn die 4 Atomen

Digitized by Google

Sauerstoff oder mehr entsprechende Menge verbraucht ist, ist ein beträchtlicher Teil derselben unverändert und außer Essigsäure waren keine Spaltprodukte nachzuweisen. Ähnlich verlief die Oxydation des Dimethylesters (in verdünnter Methylalkohollösung); auch hier gelang nur der Nachweis von Essigsäure. Auch mit Salpetersäure wurden keine besseren Resultate erzielt.

Durch Einwirkung von *Ozon* auf die freie Säure mußte ein Ozonid $CH_3.C\begin{matrix}O_3\diagdown C.COOH\\ \diagup\quad\quad\quad\diagdown\\ \quad\quad CH.COOH\end{matrix}$ entstehen, dessen Spaltung mit Wasser zunächst Acetyl-oxalessigsäure $CH_3.CO.\underset{\displaystyle CO.COOH}{\underset{|}{C}}H.COOH$ erwarten ließ, welche naturgemäß alsbald in Oxalsäure und Essigsäure zerfallen mußte. Dagegen sollte die Spaltung des *Esters* der Säure (Schmelzp. 200°) zu dem beständigen Acetyloxalessigester führen, den Nef zuerst beschrieben hat. Dies ist in der Tat der Fall und somit ist der Ort der Doppelbindung im Methyl-cyclopropen-ester festgelegt. Die einschlägigen Versuche führten die Herren Hembd (1914) und Schroeder (1920) aus:

3 g Säure wurden in 50 g reinem Essigester gelöst und mit gewaschenem Ozon (in Kältemischung) behandelt, bis sich die Lösung blau färbte (etwa $1^1/_2$ Stunde pro g). Die klare Lösung entfärbt Brom-Eisessiglösung nicht mehr, aber noch Permanganat, reagiert sauer, gibt mit Silbernitrat, ebenso mit Chlorcalcium und Natriumacetat weiße Niederschläge und reduziert langsam ammoniakalische Silberlösung. — Der Essigester wird bei einer Temperatur unter 30° verdunstet und hinterläßt das *Ozonid* als Öl, welches beim Verreiben mit Petroläther an diesen Oxalsäure abgibt. Das Ozonid wird im Vakuum zur Konstanz getrocknet und stellt dann ein geruchloses, honigartiges Produkt dar, welches in kaltem Wasser löslich ist, von konz. Schwefelsäure nicht angegriffen wird und auf Platinblech ohne Entzündung verkohlt.

0,1236 g Subst.: 0,1652 g CO_2, 0,0438 g H_2O.

$C_6H_6O_7$	Ber. C 37,89	H 3,15
	Gef. „ 36,35	„ 3,96.

Digitized by Google

Das Ozonid wurde durch Schütteln mit kaltem Wasser gespalten. Die klare Lösung gibt keine Wasserstoffsuperoxydreaktion, reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, ebenso Fehlingsche Lösung und verharzt mit Natronlauge. Sie enthält reichlich Oxalsäure und Essigsäure, welche mit Dampf übergetrieben und durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen wurde. Im Dampfdestillationsrückstand erzeugt Phenylhydrazin lediglich den hellgelben Niederschlag seines Oxalats, Schmelzp. 178°.

0,1277 g Subst.: 0,2584 g CO_2, 0,0658 g H_2O. — 0,1325 g Subst.: 21,5 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{14}H_{16}O_4N_4$	Ber. C 54,90	H 5,88	N 18,37.
	Gef. „ 55,19	„ 5,76	„ 18,42.

Wird aus der Lösung zuvor die Oxalsäure entfernt (als Ca-Salz), so geben Ketonreagenzien keine Fällung mehr.

Die *Ozonisierung des Dimethylesters* der Säure, Schmelzpunkt 200°, in Essigesterlösung (etwa 2 Stunden pro g) ergab das Ozonid als farbloses Öl, das im Vakuum mehrere Wochen zur Konstanz getrocknet wurde.

0,1241 g Subst.: 0,2033 g, CO_2, 0,0825 g H_2O.

$C_8H_{10}O_7$	Ber. C 44,04	H 4,59
	Gef. „ 44,68	„ 4,73.

Bei der Spaltung mit Wasser wurden, außer Oxalsäure, hier nur Acetessigsäure-methylester und Oxalessigester durch Farbreaktionen nachgewiesen. Diese Spaltung wurde von Schroeder wiederholt mit dem

Diäthylester der Säure, Schmelzp. 200°. — 15 g dieses Esters, in 60 g Chloroform gelöst und in Eis-Kochsalzgemisch gekühlt, wurden durch verdünntes Ozon in etwa 30 Stunden gesättigt. Aus der bläulichen Lösung hatten sich einige Oxalsäure-Krystalle (0,95 g) abgeschieden. Nach Abdunsten des Chloroforms blieb das Ozonid als gelbliches Öl zurück (17 g). Dieses wurde durch 27-stündiges Schütteln mit der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zugleich mit Calciumcarbonat neutralisiert. Es fielen 0,76 g Ca-Oxalat aus. Die filtrierte Lösung wurde 15—20 mal ausgeäthert. Der Äther entzog ein gelbliches Öl, welches in kalter Natronlauge löslich war, aus Carbonaten Kohlensäure austrieb, ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung bei schwacher Wärme rasch reduzierte. Das Öl siedet unter beträchtlicher Zersetzung bei etwa 120°, 17 mm und hatte die Zusammensetzung eines *Hydrats des Acetyloxalessigesters.*

0,1858 g Subst.: 0,3298 g CO_2, 0,1118 g H_2O. — 0,1633 g Subst.: 0,2902 g CO_2, 0,1008 g H_2O.

Digitized by Google

$C_{10}H_{14}O_6$	Ber. C 52,17		H 6,09	
$C_{10}H_{14}O_6+H_2O$	„ „ 48,30		„ 6,52	
	Gef. „ 48,42	48,48	„ 6,73	6,91.

Mit Eisenchlorid färbt sich die Verbindung blaurot.

Zum Vergleich wurde Acetyloxalessigester nach Nef aus Acetylchlorid und Natrium-oxalessigester bereitet, der indes ebenfalls selbst bei dreimaliger Destillation (statt bei 134—136°, 10 mm) unter Zersetzung bei 125—130°, 18 mm überging, dieselben Eigenschaften und dieselbe Eisenchloridreaktion wie mein Präparat zeigte und gleiche Zusammensetzung besaß.

0,1688 g Subst.: 0,3044 g CO_2, 0,1055 g H_2O. — 0,1900 g Subst.: 0,3411 g CO_2, 0,1126 g H_2O.

Gef. C 49,19 48,97 H 6,99 6,63.

In der ausgeätherten neutralen Lösung wurde nach dem Ansäuern nur Oxalsäure gefunden.

Die Ozonisierung des *Diäthylesters der isomeren Säure* (*Schmelzp. 189°*) verlief unter gleichen Erscheinungen. Aus 10.7 g Ester wurden 15 g Ozonid erhalten. Die Spaltung mit Wasser und Calciumcarbonat ergab 8,89 g Ca-Oxalat und ein gelbes neutrales Öl, das mit Eisenchlorid die braunrote Reaktion des Oxalessigesters zeigte, Soda nicht zersetzte, Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduzierte. Es destillierte bei 110—122°, 0,8—1 mm (Oxalessigester, Siedep. 111°, 1 mm) gelblich gefärbt über. Die Analyse bestätigte, daß dies sekundäre Spaltprodukt des Acetyl-oxalessigesters hier entstanden war.

0,1973 g Subst.: 0,3672 g CO_2, 0,1159 g H_2O. — 0,1962 g Subst.: 0,3657 g CO_2, 0,1181 g H_2O.

$C_8H_{12}O_5$	Ber. C 51,60		H 6,38	
	Gef. „ 50,72	50,85	„ 6,57	6,73.

In den Estern der Methyl-cyclopropen-dicarbonsäuren ist das Kernwasserstoffatom nicht oder nur sehr schwer durch Alkyl ersetzbar (bei der Einwirkung von Kalium und Jodmethyl), ebensowenig gelingt eine Kondensation des Esters (2 Mol) mit Benzaldehyd (1 Mol). Dies Kern-Wasserstoffatom ist also nicht labil wie das in der Gruppe C=C—CHCOOR, z. B. des Glutaconsäureesters.

Für diese Untersuchungen sind zeitweise Mittel der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und des Liebig-Fonds mitbenutzt worden, für deren Bereitstellung ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Digitized by Google

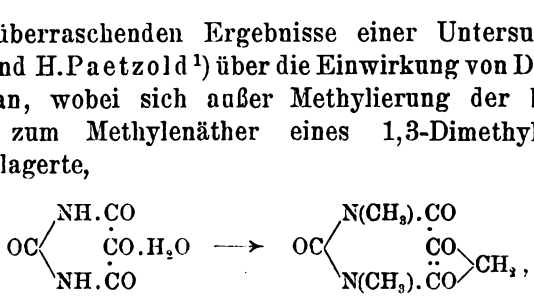
Einwirkung von Diazoessigester auf Alloxan;

von *Heinrich Biltz* und *Edwin Kramer*.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Breslau.)

[Eingegangen am 14. November 1923.]

Die überraschenden Ergebnisse einer Untersuchung von H. Biltz und H. Paetzold [1]) über die Einwirkung von Diazomethan auf Alloxan, wobei sich außer Methylierung der beiden NH Methylen zum Methylenäther eines 1,3-Dimethyl-5,6-dioxyuracils anlagerte,



weckten den Wunsch, *Diazoessigsäure-äthylester* auf *Alloxan* einwirken zu lassen.[2]) Dabei hätte die Carboxäthylverbindung des Dioxyuracil-methylenäthers entstehen können.

Beide Stoffe waren leicht zur Einwirkung zu bringen: bei Zimmertemperatur langsam, schnell beim Erwärmen. Aber der Verlauf der Umsetzung war ein ganz anderer als beim Diazomethan. Stickstoff entwich nicht; vielmehr lagerten sich Diazoessigester und Alloxananhydrid einfach aneinander, während das Wasser des Alloxanhydrats austrat. Das Produkt $C_8H_8O_6N_4$ war ein sattgelber, schön krystallisierender Stoff, der bei 163 bis 164° unter Aufschäumen schmolz. Entsprechende Stoffe wurden aus Alloxan und Diazoessigsäure-methylester, ferner aus Methylalloxan und Diazoessigsäure-äthylester erhalten.

Die Aufklärung der neuen Stoffe bereitete Schwierigkeiten. Die Zahl von Möglichkeiten für ein Zusammentreten der Komponenten war groß. Und Analogiefälle, die eine Auswahl erleichtern konnten, fehlten. Zweifellos hat der Diazoessigester

[1]) A. 333, 64 (1923).

[2]) G. Calcagni, C. 1916 II, 646, hat die Wasserstoffionen-Konzentration des Alloxans nach der Diazoessigester-Methode zu $1{,}27 \times 10^{-5}$ bestimmt.

Digitized by Google

mit seinem CH-Kohlenstoff eingegriffen. Denn das Carboxalkyl blieb bei der Umsetzung erhalten. Doch konnte sich auch der Diazostickstoff an der Bindung beteiligt haben, wie er das vielfach tut. Beim Alloxan war die Ketogruppe 5 in erster Linie in Betracht zu ziehen; außerdem die benachbarten CO in 4 und 6; ferner die NH in 1 und 3. Wenig wahrscheinlich schien es, daß das CO in Stellung 2 reagiert habe. Eine gleichzeitige Einwirkung auf zwei dieser Stellen kam auch in Betracht.

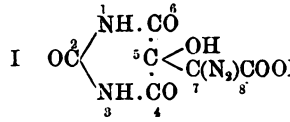
Wir bemühten uns zunächst um die Feststellung, ob die NH in Stellung 1 und 3 des Alloxans an der Reaktion beteiligt sind. Deshalb studierten wir die Umsetzung der methylierten Alloxane auf Diazoessigester. Da Methylalloxan wirkte, Dimethylalloxan aber kein Einwirkungsprodukt lieferte, schien es, daß eines der genannten NH bei der Umsetzung beteiligt sei. Sicher war der Schluß nicht; denn Dimethylalloxan konnte sich mit Diazoessigester vereinigt haben, wie es in der Tat den Anschein hatte; es konnte aber die Isolierung des Produktes aus der öligen Masse wegen geringer Krystallisationsfähigkeit nicht geglückt sein. Unser Zweifel war berechtigt, wie auf anderem Wege gezeigt werden konnte.

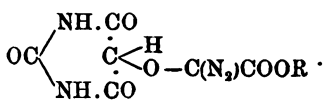
Wir methylierten nämlich unseren gelben Stoff $C_8H_8O_6N_4$ mit Diazomethan und stellten fest, daß drei Methyle eingetreten sind. Bei Oxydation mit Salpetersäure erfolgte Spaltung, wobei Oxalsäure, die offenbar aus dem Diazoessigester-Teile entstanden war, und Dimethylalloxan, beide in vortrefflicher Ausbeute, gefaßt wurden. Die Bildung von Dimethylalloxan beweist schlagend, daß im gelben Stoffe die NH des Alloxans frei sind und nicht an der Bindung teilgenommen hatten.

Des weiteren ergab sich, daß die Diazostickstoffatome bei der Verkettung nicht mitgewirkt haben. Dafür sprach schon die gelbe Farbe unserer Stoffe. Beweisend war aber die Erfahrung, daß der Diazostickstoff bei allen Spaltungen, sei es durch Laugen oder durch Säuren, quantitativ entweicht; annähernd ebenso leicht, wie er es beim Diazoessigester mit Säuren selbst tut, daß er also als solcher noch vorhanden ist.

Hieraus ergeben sich zwei Formeln als besonders wahrscheinlich, bei denen beiden die Ketogruppe des Alloxans in Umsetzung getreten ist:

Digitized by Google

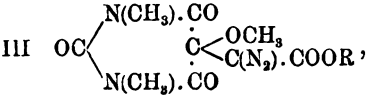


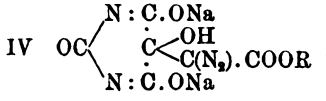


Für Formel II sprach die leichte Spaltbarkeit unseres Stoffes $C_8H_8O_6N_4$, so mit konz. Salzsäure, wobei *Dialursäure* und *Glyoxylsäure* erhalten wurden; oder mit verdünnter Salzsäure, die zu *Glykolsäureester* und *Alloxantin* führte; oder mit Jodwasserstoff, wobei *Jodessigester* und *Alloxantin* auftraten; oder mit Stannochlorwasserstoff zu *Dialursäure* und *Glykolsäure*; oder mit konz. Salpetersäure zu *Alloxan* und *Oxalsäure.* Auch die Indifferenz gegen kochendes Essigsäureanhydrid spricht für Formel II und gegen Formel I mit ihrem Hydroxyle.

Weniger klar ist bei genauem Zusehen die besonders milde Spaltung durch warme verdünnte Salzsäure, die in vortrefflicher Ausbeute zu *Glykolsäureester* und *Alloxantin* führte. Bei hydrolytischer Spaltung eines Stoffes der Formel II wäre Glyoxylsäureester und Dialursäure zu erwarten gewesen, wie Glyoxylsäure in der Tat bei der energischeren Einwirkung von konz. Salzsäure erhalten wurde. Von entscheidender Bedeutung war aber, daß bei vielen Spaltungen weitere Produkte auftraten, die schlagend bewiesen, *daß unser gelber Stoff nur die Formel I besitzen kann.*

Für Formel I eines *Dialuryl-diazoessigester* spricht schon das Ergebnis der Methylierung mit Diazomethan, bei der außer den zwei Methylen an den Stickstoffatomen 1 und 3 noch ein drittes Methyl entsteht, das seine Stelle wahrscheinlich an dem an 5 stehenden Hydroxylsauerstoffatome bekommen hat. Bei Formel II müßte angenommen werden, daß der an 5 befindliche Wasserstoff unter Enolisierung zum benachbarten CO gewandert sei, und daß das so in 4 entstandene OH methyliert sei, was weniger wahrscheinlich erscheint. Wir bevorzugen deshalb für die Trimethylverbindung die Formel III.



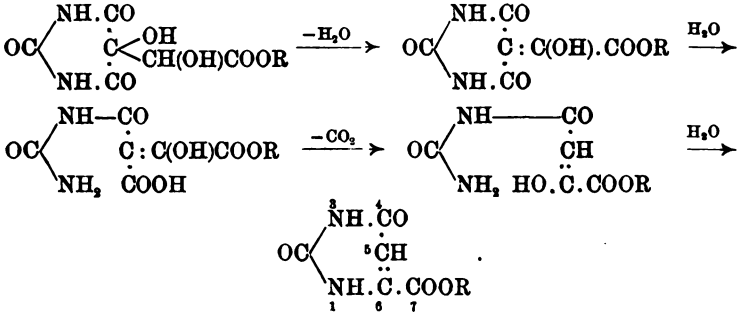


Entscheidend war die Einwirkung von Laugen. Bei Zimmertemperatur bilden sie mit unseren gelben Stoffen ein-

Digitized by Google

fache Salze; näher untersucht wurde das Dinatriumsalz des Dialuryl-diazoessigsäure-äthylesters, dem wir die Formel IV zuweisen. Beim Erwärmen von Dialuryl-diazoessigester mit verdünnter Lauge tritt aber Spaltung auf; beim Ansäuern entweicht reichlich Kohlendioxyd; und es scheiden sich zwei Stoffe ab, die als die schon bekannte *Uracil-6-carbonsäure*[1]) und ihr *Äthylester*[1]) (Formel unten) festgestellt wurden. Das Entstehen des Uracilcarbonsäure-äthylesters beweist, daß aus dem Dialuryl-diazoessigester der Kohlenstoff 4 (vgl. Formel I) als CO_2 ausgetreten und durch den Kohlenstoff 7 ersetzt ist. Da in der Uracilcarbonsäure die Kohlenstoffe 5 und 6 unmittelbar gebunden sind, müssen es auch die, aus denen sie entstanden sind, im Dialuryl-diazoessigester sein. Und damit ist die Formel I bewiesen.

Die Umsetzung zu Uracilcarbonsäure und ihrem Ester besteht in einer Aufspaltung und darauffolgendem Ringschlusse. Wir formulieren folgende Reihe, wobei nicht gesagt sein soll, daß allen Gliedern eine eigene Beständigkeit zukommt; auch kann die Reihenfolge etwas abweichen:



Dieser Umsetzung stehen Umsetzungen nahe, die Kühling[2]) bei Anlagerungsprodukten von Alloxan an Acetophenon und ähnliche Stoffe beschrieben hat. Auch hier findet mit Laugen eine Aufspaltung des Pyrimidinringes und Austritt von Kohlendioxyd statt.

Der eben beschriebene Abbau erfolgt als Nebenreaktion

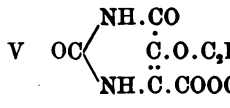
[1]) R. Behrend, K. Struve, A. **378**, 163 (1911).
[1]) R. Müller, J. pr. [2] **56**, 488 (1897).
[2]) O. Kühling, B. **41**, 1658 (1908).

Digitized by Google

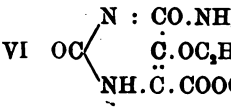
auch bei der Umsetzung von Dialuryl-diazoessigester mit Säuren. So erhielten wir bei Spaltung mit verdünnter Salzsäure etwas, bei Verwendung von konz. Salzsäure mehr Uracil-carbonsäureester.

Eine *5-Äthoxyl-verbindung des Uracil-carbonsäure-äthylesters* (V) entstand bei Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester. Zweifellos wird das in 5 stehende Hydroxyl in einem frühen Stadium der Umsetzung äthyliert. Der weitere Verlauf ist dem beschriebenen ähnlich; nur daß dabei zwei Wasserstoffe in irgendeiner Weise herausoxydiert werden. Bemerkt sei, daß als Nebenprodukt ein Öl auftrat, das nicht aufgeklärt wurde, und dessen Entstehen vielleicht mit der Oxydation zusammenhängt, indem es das zugehörige Reduktionsprodukt darstellt.

Der 5-Äthoxy-uracil-carbonsäureester ist als solcher sauer und bindet Ammoniak; ebenso wie das der Uracil-carbonsäure-



V



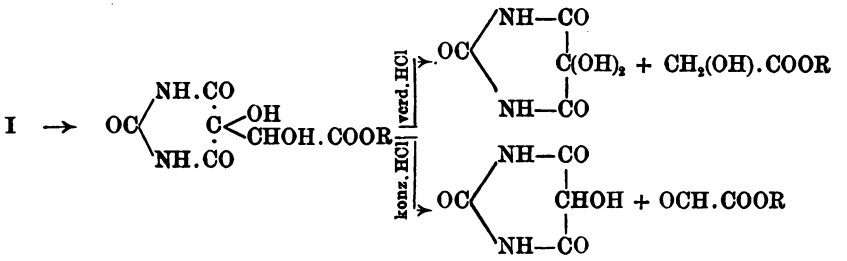
VI

ester tut. Wir geben der Ammoniakverbindung die Formel VI und der des Uracil-carbonsäureesters eine entsprechende. Durch warme, konz. Salpetersäure wird der Uracil-carbonsäureester ebensowenig wie seine Äthoxylverbindung verändert Durch Kalilauge wird er zum Kaliumsalze der 5-Äthoxy-uracil-carbonsäure verseift, in der das Kalium bemerkenswert fest gebunden ist, so daß das Salz aus seiner Lösung in Kalilauge durch Essigsäure unverändert abgeschieden wird. Entsprechendes berichten Behrend und Struve[1]) vom Kaliumsalze der Uracil-carbonsäure. Aus dem Kaliumsalze wurde die *5-Äthoxy-uracil-carbonsäure* mit konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Sie verlor bei 190° Kohlendioxyd und ging in den *Äthyläther* der *Isobarbitursäure*[2]) über. Bemerkt sei schließlich, daß Äthoxy-uracil-carbonsäureester durch Kaliumpermanganat an der Doppelbindung aufgespalten wird und in *Oxalursäure* und *Oxalsäure* zerfällt. Dieselben Oxydationsprodukte hatten Behrend und Struve bei der Oxydation von Uracil-carbonsäure mit Kaliumpermanganat erhalten.

[1]) A. 378, 164 (1911).
[2]) T. B. Johnson, E. V. Mac Collum, C. 1906 II, 891.

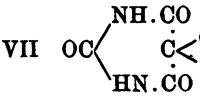
Digitized by Google

Nach Erkennung unserer Stoffe als Dialuryl-diazoessigester sind die Spaltungen mit Salzsäure gut verständlich.



Das zunächst entstandene Alloxan geht, wie bekannt, in salzsaurer Lösung leicht in Alloxantin über.

Sehr vorsichtige Oxydation mit konz. Salpetersäure führte den Dialuryl-diazoessigester in *Dialuryl-glyoxylsäure* (VII) über.



Der Stoff ist sehr unbeständig, so daß seine Reindarstellung nur selten glückte. Meist wurde er schon bei seiner Darstellung zum Teile, oder bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure völlig zu Oxalsäure und Alloxan gespalten, welches letztere als gelbes Alloxan-anhydrid auskrystallisierte.

Durch 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd wird Dialuryl-diazoessigester glatt zu *Oxalursäure* oxydiert:

Auch hier tritt uns die letzthin beschriebene[1]) Neigung des Perhydrols, Purinderivate und verwandte Stoffe zu Oxalursäure aufzuspalten, entgegen.

Interessant ist die Festigung, die die Diazostickstoffatome durch benachbarte Substituenten erfahren. Besonders locker sind sie bekanntlich im Diazomethan. Durch Eintritt des Carboxalkyls und ähnlicher azider Gruppen werden sie

[1]) H. Biltz, H. Schauder, J. pr. [2] **106**, 108 (1923).

Digitized by Google

gefestigt[1]), z. B. im Diazoessigester. Eine weitere Festigung erfolgt durch Herantreten des aziden Dialurylteiles bei unseren Stoffen, so daß diese bei Zimmertemperatur gegen verdünnte Mineralsäuren beständig sind.

Beschreibung der Versuche.

Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester (I).

Diazoessigsäure-äthylester wurde nach Curtius[2]) aus Aminoessigsäure-äthylester-hydrochlorid[3]) bereitet. Zur Herstellung von *Alloxan* diente das oft bewährte Verfahren von H. Biltz und M. Heyn.[4])

Am schnellsten erhält man Dialuryl-diazoessigester durch vorsichtiges Erwärmen von 2,5 g fein zerriebenem Alloxantetrahydrat[5]) mit 3,5 g Diazoessigsäure-äthylester (reichlich $2\,^1/_2$ Mol.) im Probierglase über freier Flamme. Dabei ist der zunächst ockerfarbene Brei dauernd umzuschwenken und das Glas, sobald sein Inhalt durch Wasserdampfbildung zu steigen beginnt, auf kurze Zeit aus der Flamme zu nehmen. So entsteht in 4 Minuten eine tiefrote, klare Schmelze, die nach 8 Minuten Erhitzungsdauer hell-citronengelb aussieht. Bei unvorsichtigem Erhitzen erfolgt Verpuffung und zuweilen Entflammung; bei vorsichtigem Erhitzen hat sich die Vorschrift in ungezählten Versuchen bewährt. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einem steifen Krystallbrei. Dieser wird nach einigen Stunden auf Ton gestrichen, und die so getrocknete Masse aus der dreifachen Menge Wasser umkrystallisiert: citronengelbe, derbe, sechsseitige Platten, bei denen die Seiten manchmal annähernd gleich lang sind, manchmal aber das eine Seitenpaar besonders kurz oder besonders lang ausgebildet ist. Zersetzungsp. 163—164° am kurzen Thermometer unter Aufschäumen. Ausbeute 2,7—2,8 g; d. h. 90—95 Proc. d. Th.

---

[1]) O. Dimroth, A. **373**, 339 (1910). H. Staudinger, B. **49**, 1884, 1897 (1916).

[2]) J. pr. [2] **38**, 401 (1888).

[3]) R. Jay, Th. Curtius, B. **27**, 59 (1894); A. Klages, B. **36**, 1506 (1903); Th. Curtius, E. Welde, B. **43**, 868 (1910).

[4]) H. Biltz, M. Heyn, A. **413**, 60 (1916).

[5]) Das Hydrat muß genommen werden, ebenso wie die Einwirkung von Carbaminazid auf Barbitursäure nur gelingt, wenn das Dihydrat der letzteren verwendet wird; Th. Curtius, B. **56**, 1579 (1923).

Digitized by Google

0,1615 g Subst.: 0,2222 g CO_2, 0,0449 g H_2O. — 0,1094 g Subst.: 0,1509 g CO_2, 0,0307 g H_2O. — 0,2339 g Subst.: 44,6 ccm N (26°, 750 mm, über 50-proc. KOH). — 0,1475 g Subst.: 27,95 ccm N (18°, 752 mm).

$C_8H_6O_6N_4$	Ber. C 37,5		H 3,1		N 21,9	
	Gef. „ 37,5	37,6	„ 3,1	3,1	„ 21,9	21,9.

Der Stoff löste sich sehr leicht schon bei Zimmertemperatur in Alkohol, heißem Wasser; reichlich in Äther; sehr wenig in kaltem Wasser; kaum in Chloroform, Benzol. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen ihn bei Zimmertemperatur auch in Wochen nicht.

Langsamer, aber besonders sicher und bequem gelingt die Darstellung bei Zimmertemperatur. Es genügt, ein Gemisch von 1 Mol. fein gepulvertem Alloxantetrahydrat und 2 Mol. Diazoessigester (z. B. 5 : 7,2 g) unter gelegentlichem Umrühren etwa 5 Tage stehen zu lassen. Man erkennt leicht, daß das Alloxan dann verbraucht ist, und ausschließlich die gelben, domatisch endigenden Prismen des Umsetzungsproduktes vorliegen. Auch das abgeschiedene Wasser fällt auf. Durch Waschen mit etwas gekühltem, sehr verdünntem Alkohol erhält man ein reines Präparat. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Dialuryl-diazoessigester ist luftbeständig. Seine wäßrige Lösung kann ohne wesentliche Veränderung gekocht werden; erst nach mehrstündigem Kochen ist mit Baryumhydroxyd-Lösung etwas Alloxantin durch Abscheidung seines violetten Baryumsalzes nachzuweisen. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus sauer. Laugen lösen den Stoff unter Salzbildung sofort; aus solchen Lösungen wird langsam Ammoniak frei, und die Farbe geht in Rot über. Konzentrierte Ammoniaklösung bildet mit ihm eine anfangs gelbe, langsam rot werdende Lösung, aus der nach Tagen feine, gelbe Nädelchen kamen; sie wurden nicht untersucht.

Dinatriumsalz (IV). Beim Eintropfen von Natriumäthylatlösung in eine Lösung von 1 g Dialuryl-diazoessigsäureäthylester in 25 g wasserfreiem Alkohol unter andauerndem Umrühren schieden sich hellgelbe Mikrokryställchen aus. Sie wurden abgesogen, mit entwässertem Alkohol durchgeschüttelt und wieder abgesogen. Ausbeute 1,1 g. Stark hygroskopisch; also ist schnell zu arbeiten. Beim Erhitzen erfolgt langsam Zersetzung ohne bestimmten Zersetzungspunkt.

0,1763 g Subst.: 0,0798 g Na_2SO_4. — 0,1136 g Subst.: 0,0529 g Na_2SO_4.

$C_8H_6O_6N_4Na_2$	Ber. Na 15,3	Gef. Na 14,7 15,1.

Digitized by Google

Der Stoff löste sich in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Lösung, aus der sich Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester bald unverändert abschied.

Dasselbe Natriumsalz krystallisierte auch aus wäßriger Lösung beim Anreiben der Wandung, wenn beim Lösen von Dialuryl-diazoessigester ein Überschuß von Lauge vermieden wurde.

Dialuryl-diazoessigester löste sich in heißem Essigsäureanhydrid leicht und krystallisierte beim Abkühlen wieder aus. Auch bei längerer Kochdauer erfolgte keine Acetylierung; wir nehmen an, daß das Hydroxyl durch räumliche Beengung gehindert ist. Oxydationsmittel wirkten ein: neutrale wäßrige Silbernitratlösung schied schon bei Zimmertemperatur Silber, zum Teile als Spiegel, ab. Sodaalkalische Permanganatlösung wurde entfärbt. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird der Diazostickstoff schnell abgegeben. So lieferte 0,2665 g mit warmer, verdünnter Schwefelsäure in wenigen Minuten 25,3 ccm N (19°, 740 mm), d. h. 10,8 Proc. N. Ber. für 2 Atome N 10,9 Proc. Auch Fehlingsche Lösung veranlaßte den Diazostickstoff zum Austritt.

Dialuryl-diazoessigsäure-methylester.

Ein Gemisch von 1 g fein gepulvertem Alloxantetrahydrat und 1,2 g Diazoessigsäure-methylester[1]) wurde in der beschriebenen Weise verschmolzen. Die Schmelze erstarrte beim Abkühlen meist schnell, manchmal erst beim Anreiben. Durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem, sehr verdünntem Alkohol wurde 0,95 g Rohprodukt erhalten. Beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser kamen citronengelbe, derbe, sechsseitige Täfelchen, die häufig sternförmig zu Gruppen vereinigt waren. Zersetzungsp. 153—154° (k. Th.) unter Aufschäumen.

Bequemer und für die Verarbeitung größerer Mengen auf einmal geeignet ist das zweite Verfahren der Darstellung. Ausbeute fast 100 Proc. d. Th.

0,2044 g Subst.: 40,3 ccm N (19°, 758 mm).

$C_7H_6O_6N_4$ Ber. N 23,1 Gef. 22,9

Der Stoff löste sich leichter als der Äthylester. Sehr leicht in Wasser, Alkohol, Essigester; merklich in Äther; kaum oder nicht in Chloroform, Benzol.

[1]) Aus 70 g Methylenamino-acetonitril wurden 116 g Aminoessigsäuremethylester-hydrochlorid (90 Proc. ber.) und daraus 72 g Diazoessigsäuremethylester (fast 80 Proc. ber.) erhalten. Vgl. Th. Curtius, J. pr. [2] 38, 401 (1888).

Digitized by Google

Methyldialuryl-diazoessigsäure-äthylester.

Der Stoff konnte nur nach der Schmelzmethode hergestellt werden; bei Zimmertemperatur entstand aus Methylalloxandihydrat und Diazoessigsäure-äthylester ein rotes, dickes Öl, aus dem sich auch in 5 Wochen nichts abschied.

Ein Gemisch von 1,5 g Methylalloxandihydrat und 2,3 g Diazoessigsäure-äthylester ($2^1/_2$ Mol.) wurde in der beschriebenen Weise verschmolzen; auch hier entstand zunächst eine rote Schmelze, die weiterhin in gelb überging. Beim Umkrystallisieren des auf Ton abgesogenen Rohprodukts aus wenig Wasser kamen schmale, lange Prismen mit dachförmigem Ende. Die Farbe war gelb, aber etwas heller als beim Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester. Ausbeute 1,9 g (90 Proc. ber.). Zersetzungsp. 136° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen.

0,1344 g Subst.: 0,1984 g CO_2, 0,0454 g H_2O. — 0,1239 g Sub 22,3 ccm N (19°, 753 mm).

$C_9H_{10}O_6N_4$	Ber. C 40,0	H 3,7	N 20,7
	Gef. „ 40,3	„ 3,8	„ 20,8.

Der Stoff löste sich spielend in Aceton; sehr leicht in Alkohol, heißem Wasser; merklich in Äther; wenig in kaltem Wasser.

Trotz vieler Bemühungen gelang es uns nicht, Anlagerungsprodukte von Methylalloxan und Diazoessigsäure-methylester und von Dimethylalloxan mit den beiden Estern der Diazoessigsäure zu erhalten. Bei Zimmertemperatur entstanden rote, beim Schmelzverfahren gelbe Öle, die wohl die erwarteten Stoffe enthielten, aus denen diese aber auf keine Weise abgeschieden werden konnten.

Aufklärung der Dialuryl-diazoessigester.

1,3,5'-Trimethyl-dialuryl-diazoessigsäure-äthylester (III).

1,2 g Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester löste ich in ätherischer Diazomethanlösung anfangs unter stürmischer Stickstickstoffentwicklung, dann langsamer auf. Beim Abdunsten des Äthers blieb ein gelbes Öl, das bald erstarrte. Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol unter Zusatz von Wasser: hellgelbe, zu Büscheln zusammengewachsene Prismen mit dach-

Digitized by Google

förmigem Ende. Schmelzp. 99—100° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ausbeute 1,1 g (fast 80 Proc. ber.).

0,1225 g Subst.: 0,1998 g CO_2, 0,0521 g H_2O. — 0,2111 g Subst.: 35,2 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{11}H_{14}O_6N_4$	Ber. C 44,3	H 4,7	N 18,8
	Gef. „ 44,5	„ 4,8	„ 18,9.

0,1114 g Subst. gab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure 9,2 ccm N (18°, 750 mm) ab; d. h. 9,5 Proc. N; ber. für 2 Atome Stickstoff 9,4 Proc.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Aceton, Äther; leicht in Alkohol; weniger in heißem, kaum in kaltem Wasser.

Zum sicheren Beweise, daß Methyle an den beiden Stickstoffen des Alloxankerns stehen, wurde eine Probe von 0,8 g mit wenig konz. Salpetersäure übergossen. Unter stürmischer Stickstoffabgabe erfolgte Lösung. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade setzte Oxydation ein. Als nach etwa 20 Minuten keine Stickoxyde mehr entwichen, wurde noch einige Minuten weiter erhitzt und dann abgekühlt. Dabei krystallisierte 0,3 g *Oxalsäure-dihydrat* aus. Die Mutterlauge gab nach Einengen auf dem Wasserbade einen Brei gelber Kryställchen, die auf Ton abgesaugt wurden. Der Stoff erwies sich als *Dimethyl-alloxan-anhydrid.*[1]) Ausbeute 0,4 g. Zersetzungspunkt 252° (k. Th.) unter Rötung. Unter Entfärbung sehr leicht löslich in Wasser; leicht in Alkohol. Zum sicheren Nachweise wurde die wäßrige Lösung mit etwas salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, worauf sich beim Abkühlen farblose, lange Nadeln von Dimethylviolursäure, Schmelzp. 124° (k. Th.), abschieden. Proben davon lösten sich in Natronlauge purpurfarben, in Baryumhydroxydlösung violett.

Spaltung des Dialuryl-diazoessigsäure-äthylesters mit Laugen.

3 g Dialuryl-diazoessigsäureäthylester lösten sich bei Zimmertemperatur in 20 ccm 2 n-Natronlauge, wobei etwas Ammoniak als Zeichen einer geringen, weitergehenden Spaltung zu riechen war. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging die gelbe Farbe über Orange in Rot über, und Stickstoff ent-

[1]) H. Biltz, B. **45**, 3665 (1912).

Digitized by Google

wich unter Aufschäumen. Nach halbstündigem Erhitzen wurde abgekühlt. Wurde nun mit Salzsäure angesäuert, so entwich reichlich Kohlendioxyd, und etwa 0,25 g *Uracil-carbonsäureäthylester* schied sich sofort als glänzende, farblose, verfilzte Nadelmasse ab. Er wurde alsbald abgesogen. Schmelzp. 188—189° (k. Th.) ohne Zersetzung. Leicht löslich schon bei Zimmertemperatur in Alkohol, Eisessig, heißem Wasser; wenig in kaltem Wasser; kaum in Äther. Natriumcarbonatlösung nahm ohne Kohlendioxydabgabe auf. Leichtlöslich in zimmerwarmen Laugen und durch Ansäuern daraus fällbar. Konzentrierte Salzsäure löste, weniger verdünnte. Gegen Salpetersäure beständig. Umkrystallisiert wurde aus Wasser: feine, lange, farblose Nädelchen.

0,1275 g Subst.: 16,5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_7H_8O_4N_2$ Ber. N 15,2 Gef. N 14,9.

Zur weiteren Identifizierung wurde die *Acetylverbindung*[1]) durch kochendes Essigsäureanhydrid hergestellt, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139° schmolz; auch wurde das Präparat mit dem im folgenden beschriebenen und mit einem aus Harnstoff und Oxalessigester hergestellten Präparate verglichen.

Aus dem Filtrate vom Uracil-carbonsäureäthylester schied sich manchmal sehr bald, manchmal langsamer etwa 1,3 g *Uracil-carbonsäure* ab. Die Abscheidung erfolgte schnell, wenn die Lösung auf dem Wasserbade angewärmt wurde. Das Rohprodukt sah grau aus und bestand aus mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Der Stoff löste sich wenig in Wasser und nicht in organischen Lösungsmitteln. Laugen nahmen ihn leicht auf und ließen ihn beim Ansäuern wieder fallen. Bromwasser wurde entfärbt. Eine aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte Probe wurde analysiert. Sie erwies sich, wie das auch Behrend und Struve gelegentlich beobachteten, frei von Krystallwasser.

0,0953 g Subst.: 0,1348 g CO_2, 0,0239 g H_2O. — 0,1252 g Subst.: 19,1 ccm N (18°, 752 mm).

$C_5H_4O_4N_2$	Ber.	C 38,5	H 2,6	N 18,0
	Gef.	„ 38,6	„ 2,8	„ 17,7.

Ein Schmelzpunkt wurde bis 330° nicht bemerkt; vielmehr zersetzte sich der Stoff allmählich unter Verkohlen. Zur weiteren Identifizierung wurde die *5-Nitroverbindung*[2]) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure hergestellt. Sie krystallisierte aus heißem Wasser als hellgelbe, lange

[1]) R. Müller, J. pr. [2] **56**, 492 (1897).

[2]) A. Köhler, A. **264**, 33 (1886).

Digitized by Google

Prismen, färbte sich gegen 230° schwach bräunlich und zersetzte sich unter starkem Aufschäumen und Dunkelbraunrotfärbung bei etwa 236° (k. Th.). Köhler hatte angegeben, daß oberhalb 230° Zersetzung ohne Schmelzerscheinungen erfolge.

Spaltung des Dialuryl-diazoessigsäure-äthylesters

a) mit verdünnter Salzsäure. In einem mit Kühler versehenen Fraktionierkolben wurden 2 g Dialuryl-diazoessigester mit 20 ccm 10-proc. Salzsäure gekocht, wobei — wie gesagt — der Diazostickstoff entwich. Mit Wasser ging ein farbloses Öl von Estergeruch über; durch Ausäthern wurde 0,65 g erhalten. Siedep. 161—162° nach Siwoloboff. Ersichtlich liegt *Glykolsäureäthylester*, Siedep. 160°, vor. Aus dem filtrierten Kolbeninhalte kam beim Abkühlen ein Krystallgemisch, das durch Alkohol leicht zu trennen war. Ungelöst blieb dabei 0,9 g *Alloxantin* (gelb von 225° ab; Schmelzp. 254° (k. Th.) unter Zersetzung) als kurze derbe Prismen. In Lösung ging 0,14 g *Uracil-carbonsäureäthylester* vom Schmelzp. 187—188° (k. Th.), der als feder- oder asbestartige, verzweigte, farblose Fasern auskrystallisierte.

b) mit konz. Salzsäure. 4 g Dialuryl-diazoessigsäureäthylester gaben ihren Diazostickstoff beim Übergießen mit 6 ccm konz. Salzsäure schon bei Zimmertemperatur ab. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich der Rest bald. Nach Zugeben von 20 ccm Wasser wurde abgekühlt. Dabei schied sich 0,65 g *Uracilcarbonsäure-äthylester* ab, der wie beschrieben erkannt wurde.

0,1243 g Subst.: 0,2102 g CO_2, 0,0473 g H_2O. — 0,1117 g Subst.: 15,0 ccm N (20°, 747 mm). — 0,1472 g Subst.: 19,7 ccm N (21°, 759).

$C_7H_8O_4N_2$	Ber.	C 45,6	H 4,4	N 15,2
	Gef.	„ 46,1	„ 4,3	„ 15,3 15,5.

Ein Vergleich mit einem nach der Müllerschen Vorschrift hergestellten Präparate zeigte völlige Gleichheit, auch in Löslichkeit in zimmerwarmen Laugen, während Müller dafür Erwärmen vorschrieb. Auch die Acetylverbindungen waren gleich.

Die Mutterlauge gab beim Eindampfen im Vakuum einen gelben, zähen Sirup, der beim Verreiben mit Aceton 0,1 g Ammoniumchlorid ließ. Der Acetonauszug wurde eingedampft, und der zurückbleibende Sirup in 2 n-Natronlauge gelöst; beim

Digitized by Google

Ansäuern mit Essigsäure schied sich 1,9 g ockerfarbenes, mikrokrystallinisches *Natriumsalz der Dialursäure* ab. Es wurde durch erneutes Aufnehmen in Lauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

0,1773 g Subst.: 0,1665 g CO_2, 0,0423 g H_2O. — 0,1882 g Subst.: 24,7 ccm N (18°, 754 mm). — 0,1901 g Subst.: 0,0741 g Na_2SO_4.

$C_4H_3O_4N_2Na, H_2O$	Ber.	C 26,1	H 2,7	N 15,2	Na 12,5
	Gef.	„ 25,6	„ 2,7	„ 15,2	„ 12,6.

Eine Probe wurde bei Zimmertemperatur durch konz. Salpetersäure oxydiert; aus der Lösung schied sich *Alloxan* ab als kleine, wasserklare Prismen; es rötete die Haut und gab mit Ferrosulfat und Ammoniak die bekannte Bläuung.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Kaliumsalz hergestellt. Schmale, lanzettliche Blättchen.

0,0993 g Subst.: 0,0479 g K_2SO_4.

$C_4H_3O_4N_2K$	Ber. K 21,5	Gef. K 21,6.

Zum Nachweise der neben Dialursäure zu erwartenden Glyoxylsäure wurde bei einem weiteren Versuche das Filtrat vom Uracilcarbonsäureester stark mit Wasser verdünnt und mit etwas salzsaurem Phenylhydrazin kurze Zeit erwärmt. Die hierbei orangerot gewordene Lösung schied beim Stehen über Nacht 0,6 g *Glyoxylsäure-phenylhydrazon* (fast 50 Proc. d. Ber.) als goldgelbe Nadeln vom Zers. 137° (k. Th.) unter Aufschäumen ab.

Das *Ammoniumsalz des Uracilcarbonsäure-äthylesters* (entspr. VI) fiel beim Einleiten von Ammoniak in seine wasserfreie alkoholische Lösung als kleine, zu Büscheln oder Kugeln vereinigte, farblose Prismen aus. Sehr leicht löslich in Wasser; beim Ansäuern der Lösung schied sich der Ester wieder aus. Auch beim Erhitzen spaltete sich Ammoniak leicht ab.

0,1776 g Subst. verlor bei 120° in einer Stunde 0,0153 g NH_3.

$C_7H_{11}O_4N_3$	Ber. NH_3 8,5	Gef. NH_3 8,6.

Spaltung des Dialuryl-diazoessigsäure-methylesters mit konzentrierter Salzsäure.

Die Spaltung des Dialuryl-diazoessigsäure-methylesters verlief völlig wie die des Äthylesters. Aus einer Lösung von 2,4 g in 4 ccm konz. Salzsäure schied sich nach Verdünnen mit Wasser auf das Vierfache 0,34 g *Uracilcarbonsäure-methylester* in Büscheln feiner Nädelchen ab (20 Proc. d. Ber.). Beim Umkrystallisieren aus Wasser kamen lange, verfilzte, faserförmige Nadeln. Schmelzp. 230° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,1132 g Subst.: 16,3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_6H_6O_4N_2$	Ber. N 16,5	Gef. N 16,7.

Digitized by Google

Der Ester wurde durch Erhitzen mit Lauge auf dem Wasserbade und Ansäuern in die freie Uracilcarbonsäure übergeführt, die dann durch ihre Nitroverbindung vom Zersp. 235° (k. Th.) unter Aufschäumen und Braunrotfärbung charakterisiert wurde.

5-Äthoxy-uracil-6-carbonsäureäthylester (V).

In eine warme Lösung von 3,6 g Dialuryl-diazoessigsäureäthylester in 20 ccm entwässertem Alkohol wurde Chlorwasserstoff geleitet, wobei der Diazostickstoff bald entwich. Die ursprünglich sattgelbe Farbe hellte sich dabei zu gelblich auf. Als Krystalle zu kommen begannen, wurde abgekühlt, der steife Brei nach 1 Stunde abgesogen und mit Alkohol und etwas Äther gewaschen. Ausbeute 1,2 g, d. h. fast 40 Proc. d. Th. Das Rohprodukt gab beim Umkrystallisieren aus Wasser lange, farblose Prismen mit schrägen Endflächen. Schmelzp. unscharf 203—212° (k. Th.), aber ohne sichtbare Zersetzungserscheinungen zu einer farblosen Schmelze.

0,1520 g Subst.: 0,2636 g CO_2, 0,0651 g H_2O. — 0,1884 g Subst.: 0,3264 g CO_2, 0,0798 g H_2O. — 0,1788 g Subst.: 0,3094 g CO_2, 0,0786 g H_2O. — 0,1846 g Subst.: 20,0 ccm N (19°, 744 mm). — 0,2198 g Subst.: 23,2 ccm N(19°, 749 mm).

$C_9H_{12}O_5N_2$	Ber.	C 47,3	H 5,3	N 12,3
	Gef.	„ 47,3 47,3 47,2	„ 4,8 4,7 4,9	„ 12,4 12,1.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Aceton, Eisessig; leicht in Alkohol; etwas weniger in Wasser; wenig in Chloroform; schwer in Essigester; nicht merklich in Äther. Aus entwässertem Alkohol kamen glitzernde Blättchen von unregelmäßig rhombischem Umrisse, etwa der Form eines Papierdrachens. Die wäßrige Lösung rötete Lackmuspapier. Laugen lösten und ließen beim Ansäuern unverändert wieder fallen. Konz. Salz- und Salpetersäure lösten bei Zimmertemperatur. Die salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; dabei kam der Ausgangsstoff unverändert zurück. Die dritte C-H-Bestimmung rührt von einem solchen Präparate her. Kaliumpermanganatlösung wurde schon bei Zimmertemperatur entfärbt. Aus Essigsäureanhydrid krystallisierte der Stoff als kleine schmale Lanzetten.

Die von dem Ätherester abfallende Mutterlauge gab beim Eindampfen auf dem Wasserbade 2 g gelbes Öl, das beim Aufnehmen mit Wasser 0,08 g *Uracilcarbonsäure-äthylester* hinterließ. Von dem Herausarbeiten weiterer Produkte wurde abgesehen.

Ammoniumsalz (VI). In eine Lösung von 0,7 g in 30 ccm Alkohol wurde bei Zimmertemperatur Ammoniak geleitet. Dabei schied sich 0,7 g

Digitized by Google

schwach rosafarbene Blättchen von gestrecktem, sechsseitigem Umrisse ab, deren Kanten meist gerundet waren, oder breite Lanzetten. Die Farbe vertiefte sich von etwa 130° ab. Schmelzp. 202—203° (k. Th.) unter schwachem Schäumen zu orangefarbener Schmelze. Das Ammoniak war recht fest gebunden; es spaltete sich bei 115° noch nicht ab.

0,1824 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,1051 g H_2O. — 0,1291 g Subst.: 17,5 ccm N (21°, 759 mm). — 0,1586 g Subst. verlor bei 115° in 1 Stunde 0,0104 g H_2O.

$C_9H_{15}O_6N_3.H_2O$	Ber.	C 41,0	H 6,5	N 16,0	H_2O 6,8
	Gef.	„ 40,9	„ 6,4	„ 15,7	„ 6,6.

Sehr leicht löslich schon bei Zimmertemperatur in Wasser; dagegen nicht in Alkohol. Die wäßrige Lösung reagierte gegen Lackmus neutral. Warme verdünnte Salzsäure löste und ließ beim Abkühlen Äthoxyuracilcarbonsäureäthylester auskrystallisieren.

5-Äthoxy-uracil-6-carbonsaures Kalium. Eine Lösung von 1,5 g Ätherester in 10 ccm 10-proc. Kalilauge wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure schied sich sofort das Kaliumsalz ab als farblose Krystallbüschel. Ausbeute 1,5 g. Bei 320° erfolgte langsam Verkohlung.

0,1063 g Subst.: 0,0384 g K_2SO_4. — 0,1299 g Subst.: 12,9 ccm N (19°, 747 mm).

$C_7H_7O_5N_2K$	Ber.	K 16,4	N 11,8
	Gef.	„ 16,2	„ 11,4.

Das Salz löste sich leicht in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser. Aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisierte es beim Abkühlen unverändert. Auch in Kalilauge löste es sich und schied sich beim Ansäuern wieder ab. Kaliumpermanganatlösung wurde entfärbt.

5-Äthoxy-uracil-6-carbonsäure. 1 g des eben beschriebenen Kaliumsalzes löste sich schnell in 5 ccm konz. Salzsäure unter Abscheidung von Kaliumchlorid. Bald wurde filtriert. Aus dem Filtrate kamen nach etwa $^1/_2$ Stunde farblose Prismen mit dachförmigem Ende, die zu Kugeln zusammengewachsen waren. Nach einigen Stunden wurde auf Ton abgesogen. Ausbeute 0,7 g; d. h. etwa 75 Proc. d. Ber. Umkrystallisiert wurde aus verdünnter Salzsäure. Eine Probe schäumte bei etwa 216—217° auf, ohne sich zu verflüssigen, wobei sie in Isobarbitursäureäthyläther überging. Sie bräunte sich bei weiterer Temperatursteigung bei etwa 220° und zersetzte sich bei 272° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen und Tiefdunkelfärbung.

0,1217 g Subst.: 0,1858 g CO_2, 0,0414 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 17,35 ccm N (18°, 747 mm).

Digitized by Google

$C_7H_8O_5N_2$	Ber.	C 42,0	H 4,0	N 14,0
	Gef.	„ 41,6	„ 3,8	„ 14,0.

Die Säure löste sich sehr leicht in Wasser; leicht in Alkohol. Aus Natriumcarbonatlösung machte sie stürmisch Kohlendioxyd frei. Durch Kaliumpermanganat wurde sie unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat oxydiert. Durch Lösen in Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure wurde sie in das Kaliumsalz zurück verwandelt.

Isobarbitursäur-äthylester. 0,1470 g Äthoxy-uracilcarbonsäure wurde 1 Stunde auf 190° erhitzt. Dabei spaltete sich unter Zusammensintern und Hellbraunfärbung 0,0326 g Kohlendioxyd ab, d. h. 22,2 Proc. CO_2; ber. für 1 Mol CO_2 22,0 Proc. Der Rückstand gab beim Krystallisieren aus Wasser kleine, dachförmig endigende Prismen, deren Seitenkanten meist gerundet waren, so daß vielfach lanzettlicher Umriß zu sehen war.

Der Stoff löste sich in Natriumcarbonatlösung ohne Kohlendioxydabgabe. Im Schmelzpunktröhrchen bräunte er sich von 220° ab und zersetzte sich bei 272° (k. Th.) unter starkem Aufschäumen und Tiefdunkelfärbung. Es liegt der von Johnson und Mac Collum[1]) beschriebene Isobarbitursäure-äthyläther vor, für den der Schmelzp. 260—280° je nach Art des Erhitzen angegeben ist.

Oxydation des 5-Äthoxy-uracil-carbonsäureäthylesters mit Kaliumpermanganat lieferte quantitativ *Oxalursäure* und daneben *Oxalsäure*. Eine Lösung von 0,5 g in 5 ccm Wasser wurde bei Zimmertemperatur nach und nach mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis sie bleibend violett blieb. Das neutral reagierende Filtrat wurde durch ein Tröpfchen Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, mit wenig Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte 0,25 g Kaliumoxalurat aus, das sich bei 240° (k. Th.) zersetzte und mit Calciumchloridlösung und Ammoniak das charakteristische Verhalten der Oxalursäure aufwies. Eine Probe wurde durch Salzsäure in freie Oxalursäure[2]) (Zers. 208° (k. Th.) unter Gelbfärbung) übergeführt. Durch Eindampfen der vom Kaliumoxalurat abgesogenen Mutterlauge war reichlich oxalsaures Kalium zu erhalten.

---

[1]) C. 1906 II, 891.

[2]) H. Biltz u. H. Schauder, J. pr. [2] 106, 149 (1923).

Digitized by Google

Oxydation von Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester mit konzentrierter Salpetersäure.

1,5 g Dialuryl-diazoessigester wurde mit wenig konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte aus der klaren Lösung 0,7 g *Oxalsäuredihydrat.* Aus der Mutterlauge schied sich nach starkem Einengen 0,8 g *Alloxan* ab, das außer durch die Farbreaktion an seiner Überführung in Alloxantin mittels Dialursäurelösung erkannt wurde. Beide Produkte entstanden fast in der berechneten Menge.

Bei milder Einwirkung entstand ein Zwischenprodukt, dessen Reindarstellung schwer war und uns trotz vieler Bemühungen nur einmal völlig gelang. Nach Analyse und Verhalten ist es als Dialuryl-glyoxylsäure aufzufassen.

Dialuryl-glyoxylsäure (VII). In 5 ccm zimmerwarme, konz. Salpetersäure wurde in einigen Anteilen 2,5 g Dialuryl-diazoessigsäure-äthylester eingetragen, wobei unter Erwärmung Stickstoff und Stickoxyde entwichen. Aus der Lösung krystallisierten bald farblose, mikrospisch kleine Nädelchen. Nach etwa 2 Stunde wurde scharf abgesogen und neben Natronkalk im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 1,1 g. Bei der Schmelzpunktbestimmung färbte sich die Probe oberhalb 100° gelblich und weiterhin dunkler und schmolz bei etwa 152° (k. Th.) unter Zersetzung.

0,1126 g Subst.: 0,1192 g CO_2, 0,0342 g H_2O. — 0,1634 g Subst.: 15,5 ccm N (24°, 754 mm).

$C_6H_4O_6N_2$, $2H_2O$	Ber.	C 28,6	H 3,2	N 11,1
	Gef.	„ 28,9	„ 3,4	„ 10,8.

Der Stoff löste sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aceton; kaum in Essigester, Chloroform, Äther, Benzol. Eisessig löste bei Zimmertemperatur wenig; beim Erwärmen fand Zersetzung statt. Natriumcarbonatlösung nahm unter Kohlendioxydabgabe leicht auf.

Meist war das Produkt durch etwas Oxalsäure verunreinigt und konnte von ihr durch Umkrystallisieren nicht befreit werden, weil dabei stets Zersetzung einsetzte. Durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure ging der Stoff in Oxalsäure und Alloxan über. Interessant war, daß er beim Erhitzen für sich an der

Digitized by Google

Luft, auch wenn er oxalsäurehaltig war, bei etwa 150° gelbes, reines *Alloxananhydrid* lieferte, das sich von 230° ab rötete und bei etwa 256° (k. Th.) unter Zersetzung schmolz; eine Probe wurde analysiert.

0,1190 g Subst.: 20,6 cmm N (24°, 756 mm).

$C_4H_2O_4N_2$ Ber. N 19,7 Gef. N 19,7.

Die gleiche Spaltung erfolgte beim Erhitzen von Dialuryl-glyoxylsäure mit Essigsäureanhydrid.

Oxydation von Dialuryl-diazoessigester mit starkem Wasserstoffsuperoxyd.

Perhydrol wirkte auf Dialuryl-diazoessigester bei Zimmertemperatur nicht ein. Beim Erwärmen von 1 g mit 5 ccm auf dem Wasserbade entwich Stickstoff und esterartig riechende Dämpfe. Als nach 15—20 Minuten eine farblose Lösung entstanden war, wurde abgekühlt, worauf sich bald farblose Knöllchen von radial vereinigten Mikrokryställchen ausschieden; durch Einengen der Mutterlauge wurde die Ausbeute vermehrt. Insgesamt wurde 0,42 g erhalten, d. h. fast die berechnete Menge. Der Stoff erwies sich als freie *Oxalursäure*. Er schmolz nach schnellem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 203° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung, statt bei 208—210°, wie reine Präparate es tun. Gegen Calciumchlorid und Ammoniak zeigte er das Verhalten der Oxalursäure. Zur weiteren Identifizierung wurde das *Silbersalz* durch Versetzen einer wäßrigen Lösung mit Silbernitratlösung hergestellt: feine, lange Nädelchen.

0,1427 g Subst.: 0,0646 g Ag.

$C_3H_3O_4N_2Ag$ Ber. Ag 45,2 Gef. Ag 45,3.

Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Dialuryl-diazoessigsäureäthylester.

Schwefelwasserstoff und *Schwefeldioxyd* veränderten Dialuryl-diazoessigester in alkoholischer Lösung nicht. Durch *Zinkstaub* wurde eine Lösung in Eisessig entfärbt; wurde das Gemisch erhitzt, so ging die Farbe über Sattgelb in Orange über; aus dem Filtrate kam ein ziegelroter, anscheinend murexidhaltiger Stoff, der sich in Wasser purpurrot, in Laugen tiefviolett löste.

2 g Dialuryl-diazoessigsäureäthylester wurden mit 10 ccm mäßig starker *Jodwasserstoff*-lösung übergossen. Bei Zimmertemperatur erfolgte auch in Tagen keine Einwirkung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwich reichlich Stickstoff, und es schied sich ein dunkles Öl ab. Dieses wurde nach Entfärben mittels schwefliger Säure ausgeäthert. Es erwies sich durch seinen Sp. 178° und die außerordentlich stechende Wirkung seines Dampfes als *Jodessigsäureäthylester*. Ausbeute 1 g. Aus der ausgeätherten Lösung krystallisierte 0,7 g *Alloxantin*.

Digitized by Google

Auch *Stannochlorwasserstoff*-lösung aus 2,5 g krystallisiertem Stannochlorid, 2 ccm konz. Salzsäure und 2—3 ccm Wasser wirkte auf 1 g fein gepulverten Dialuryl-diazoessigester erst beim Erwärmen ein, wobei lebhaft Stickstoff entwich. Die hellgelbe Lösung wurde aufgekocht. Beim Kühlen, zuletzt mit Eis, schied sich — meist erst nach Animpfen langsam — 0,45 g *Dialursäure* ab. Aus Wasser farblose Nädelchen. Rötung von 180°, Zersetzung bei 215° (k. Th.) unter Aufschäumen. Blau mit Ferrichlorid und Ammoniak. Mit etwas Alloxanlösung entstand Alloxantin. Die zinnhaltige Mutterlauge gab beim Eindampfen einen festen Rückstand, aus dem mit Chloroform ein wenig eines in Nadeln krystallisierenden Stoffes zu erhalten war. Schmelzp. 79—80°. Wahrscheinlich lag *Glykolsäure* vor.

Über glucosidische Acetale einfacher 1,2-Oxyketone und über ihre Polymerisation[1];

von *Max Bergmann* und *Stephan Ludewig*.

[Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingelaufen am 24. November 1923.)

Von 1,2- und 1,3-Cycloacetalen einfachster Oxyaldehyde und Oxyketone ist bisher nur das sogenannte Äthylglykolosid, das Cyclo-äthylacetal des Glycolaldehyds (I), beschrieben worden Auch dieses wurde von Bergmann und Miekeley[2]) nur auf indirektem Weg erhalten, nämlich durch Oxydation von Vinyläthyläther. Dagegen hatten früher Fischer und Giebe[3]) bei der direkten Acetalisierung des Glykolaldehyds vergeblich danach gesucht. Darum konnte man wohl behaupten, daß „ein der Glucosidbildung analoger Prozeß bei solchen Oxyaldehyden und Oxyketonen nicht beobachtet werde, welche Hydroxyl nur in der α- oder β-Stellung zum Carbonyl enthalten.“[4])

[1]) Den Inhalt dieser Mitteilung habe ich am 28. Oktober 1923 auf der Tagung südwestdeutscher Hochschuldozenten in Karlsruhe vorgetragen. M. Bergmann.

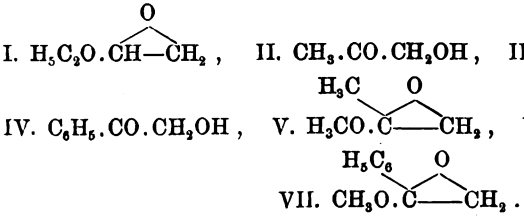
[2]) B. **54**, 2150 (1921).

[3]) B. **30**, 3055 (1897). Ein ähnliches negatives Ergebnis beim Glycerinaldehyd vgl. Wohl und Neuberg, B. **33**, 3096 (1900).

[4]) P. Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2. Aufl., Bd. I. Teil 2, S. 926.

Digitized by Google

Wir haben aber jetzt für die einfachsten α-Oxyketone, nämlich für Acetol II, Acetoin III und Benzoylcarbinol IV nachweisen können, daß sie bei der Acetalisierung mit Methylalkohol und Salzsäure ohne weiteres die echten glucosidischen Cycloacetale V, VI und VII liefern.



I. $H_5C_2O.CH(O)CH_2$, II. $CH_3.CO.CH_2OH$, III. $CH_3.CO.CH(OH).CH_3$,
IV. $C_6H_5.CO.CH_2OH$, V. $H_3CO.C(H_3C)(O)CH_2$, VI. $CH_3O.C(H_3C)(O)CH.CH_3$.
VII. $CH_3O.C(H_5C_6)(O)CH_2$.

Die Bildung glucosidartiger 1,2-Cycloacetale scheint demnach eine recht allgemeine Erscheinung. Diese Cycloacetale haben aber eine merkwürdige Eigenschaft. Sie sind alle in Lösung dimolekular und behalten diese Eigenschaft z. T. auch im Gaszustand bei, wenn man sie unter vermindertem Druck bei niedriger Temperatur verdampft. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie aber alle in die einfachen Grundmoleküle, um andererseits beim Abkühlen unter den Siedepunkt sofort wieder Doppelmoleküle zu bilden und unverändert auszukrystallisieren. Ganz ähnlich verhält sich das eingangs erwähnte Äthylglycolosid. Also ist die Erscheinung nicht auf α-Oxyketone beschränkt, sondern offenbar eine Eigenschaft der glucosidischen 1,2-Sauerstoffbrücke, sofern deren Assoziationsneigung ungestört bleibt. Verschieden sind die vier hier betrachteten Cycloacetale nur in der Leichtigkeit, mit der im Gaszustande die Doppelmoleküle dissoziieren. Die Acetale von Acetoin (VI) und Glycolaldehyd (I) halten über einen ziemlich weiten Temperaturbereich den dimolekularen Zustand scharf fest. Acetol-cycloacetal (V) ist schon bei 100° unter wenigen Millimetern Druck weitgehend in die Einzelmoleküle gespalten. Beim Derivat des Benzoylcarbinols konnten wir wegen des hohen Schmelz- und Siedepunktes die dimolekulare Form im Gaszustand nicht beobachten.

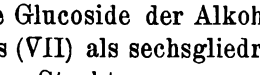
Derartige Erscheinungen mußten den bisherigen Bearbeitern dieser Stoffe entgehen, weil sie zumeist ihre Präparate nur in Lösung auf den Molekularzustand untersuchten[1]) und infolge

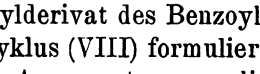
[1]) Nur Kling (Ann. Chim. Phys. [8] 5, 517 u. 523 [1905]) hat die Dampfdichte des Acetol-methyl-derivats untersucht (Gef. Mol.-Gew. 73 bei

Digitized by Google

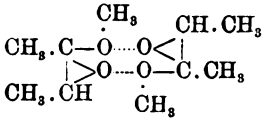
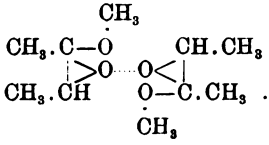
der scharfen Ausbildung der Doppelmoleküle gar nicht zum Bewußtsein der Assoziationserscheinung kommen konnten.

Emil Fischer hat darum in seinen klassischen Arbeiten über die Glucoside der Alkohole das Methylderivat des Benzoylcarbinols (VII) als sechsgliedrigen Heterocyklus (VIII) formuliert und seine Struktur sogar wiederholt als Argument gegen die 1,2-oxydische Formel der gewöhnlichen Glucoside ins Feld geführt.[1]) Ganz analog interpretiert Nef[2]) das Methylcycloacetal des Acetols (V) als „bis-Acetolmethylalkoholat".

VIII.  ;

IX.  ;

Solche Formeln kommen heute für die dimeren Acetale nicht mehr in Frage, weil sie die leichte Bildung und Auflösung der Doppelmoleküle nicht zu veranschaulichen vermögen. Die Polymerisation unserer 1,2-Glucoside muß ohne *tiefer*gehende Strukturveränderung verlaufen, d. h. ohne Änderung des Strukturgerüstes, das die Einzelatome des monomeren Glucosids miteinander verbindet. Nach unserer Ansicht handelt es sich um eine Funktion des Brückensauerstoffs, wie es folgende Formeln des dimeren Acetoin-cycloacetals andeuten:

 oder 

Für den bekannten Übergang der *freien* α-Oxyaldehyde und α-Oxyketone in dimolekulare Formen ergibt sich nunmehr folgende neue Auffassung, die am Beispiel des Acetoins besprochen sei. Nach unseren refraktometrischen Beobachtungen am Acetoin hat hier die monomolekulare, flüssige Form zweifellos im wesentlichen acyclische Oxy-carbonyl-struktur. Der Übergang in jene krystallisierten Formen des Acetoins, welche in Lösung doppeltes

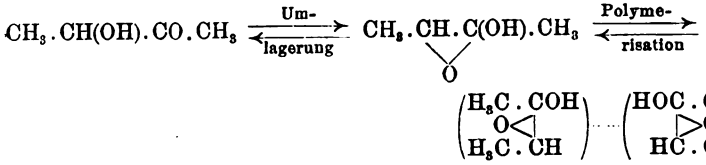
218° statt 88 für das monomere Cycloacetal). Kling hat aber das Wesen der Erscheinung offenbar nicht erkannt und darum seiner Beobachtung nicht hinreichende Beachtung geschenkt. Er hält an der im folgenden erwähnten Formel von Nef (analog VIII) fest.

[1]) B. **26**, 2403 (1893) und B. **28**, 1148, 1162 (1895). Vgl. auch E. Fischer, Gesammelte Werke, Bd. Kohlehydrate I, 87 (1909).

[2]) Ann. **335**, 257 (1904).

Digitized by Google

Molekulargewicht zeigen, und ebenso die Depolymerisation solcher Lösungen verlaufen bei Zimmertemperatur so langsam, daß hier zweifellos strukturelle Veränderungen mitspielen. Das acyclische Monomere muß sich erst durch Umlagerung jene strukturellen Voraussetzungen für die Polymerisation verschaffen, welche das Cycloacetal von vornherein besitzt. Wir zerlegen den Vorgang also in folgende zwei Phasen:



Damit ist das Verhalten der α-Oxy-ketone einerseits in Übereinstimmung gebracht mit dem anderer Oxyketone und Oxyaldehyde (Gleichgewicht zwischen Oxo- und Cycloform) und andererseits mit dem Verhalten unserer einfachen 1,2-Cycloacetale (Übergang der Cycloform in ein Dimeres).

Die Anschauung, daß bei der Entstehung der krystallisierten dimeren Acetoine Assoziationserscheinungen mitsprechen, macht auch die Beobachtung von Diels und Stephan[1]) verständlich, daß dimeres Acetoin aus Lösungsmitteln nicht mehr krystallisieren will, wenn es zuvor mit Äther in Berührung gewesen ist. Offenbar stört der additionslustige Äther die Assoziation.

Wir betrachten also Assoziationsvorgänge als einen Spezialfall der Bildung von Molekülverbindungen derart, daß sich hier *gleichartige* Komponenten (zwei oder mehrere) aneinander lagern.

Die bisher übliche Formulierung der dimolekularen α-Oxyaldehyde und α-Oxyketone (IX) verträgt sich schlecht mit der zu wenig beachteten Tatsache, daß auch β-Oxyaldehyde (Aldole) ganz allgemein dimolekulare Formen zu bilden vermögen[2]); man müßte denn zur Konstruktion achtgliedriger Ringe greifen. Allerdings hat L. Kohn[3]), dem wir die maßgebenden experimentellen Feststellungen über die Molekulargröße der verschiedenen Aldolformen verdanken, sich ausdrücklich dahin aus-

[1]) B. 40, 4337 (1907); vgl. v. Pechmann, B. 23, 2424 (1890).
[2]) Auch für einfache β-Oxyketone liegen ähnliche Beobachtungen vor.
[3]) M. 21, 84 (1900).

Digitized by Google

gesprochen, daß im Falle der Aldole die Polymerisation „eine reine physikalische Änderung, eine von keiner chemischen Veränderung begleitete Molekelassoziation" sei. Wir vermuten, daß die Aldole fähig sind, Cycloformen zu bilden, und daß der hierbei entstehende Brückensauerstoff für die Polymerisationsneigung verantwortlich zu machen ist. Auf unsere Veranlassung untersucht Herr Erich Kann die Polymerisation der Aldole nach dieser Richtung näher.

Man kennt bisher nur von *hydroxyl*haltigen Stoffen die Erscheinung, daß sie in gewissen Lösungsmitteln ein zu hohes, mit der Konzentration wachsendes Molekulargewicht zeigen. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel stören den Effekt, weil sie das Assoziat sprengen. Carbonsäuren assoziieren sogar im Gaszustand. In keinem dieser Fälle ist der dimolekulare Zustand so entschieden ausgeprägt und gegen den monomolekularen so scharf abgegrenzt wie bei unseren einfachen 1,2-Glucosiden und bei den einfachen 1,2- und 1,3-Oxycarbonylverbindungen. Hier ist die Additionslust des acetalischen Brückensauerstoffatoms, die für die Mehrzahl der Reaktionen von Zuckern und Zuckerderivaten wesentlich ist, in besonders reiner Form entwickelt. Diese Anlagerungstendenz scheint in ihrer Stärke einerseits von der Spannweite der Sauerstoffbrücke abzuhängen[1]), andererseits wird sie durch Eintritt weiterer sauerstoffhaltiger Gruppen offenbar mehr oder weniger weitgehend abgeschwächt. So sind z. B. nach Versuchen von Herrn Erich Kann Tetramethyl- und Tetraacetyl-γ-methylglucosid ebenso wie die entsprechenden α- und β-Derivate in Benzollösung monomolekular. Die Additions- und Assoziationslust des Brückensauerstoffs wird aber, wie wir annehmen, unter gewissen strukturellen Voraussetzungen auch an Derivaten natürlicher Zucker und besonders bei hochmolekularen Kohlehydraten durch die Häufung der Sauerstoffringe wieder deutlicher zur Erscheinung kommen.

Es scheint uns nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die Entstehung des dimolekularen Acetoins aus dem flüssigen Monomeren eine besondere Art von Polymerisation vorstellt; denn monomolekulares Acetoin

[1]) Die physikalischen Eigenschaften der Cycloacetale einfacher γ-Oxyaldehyde [B. Helferich, B. 52, 1130 und 1811 (1919); 54, 933 und 2642 (1921); 55, 708 (1922)] sprechen für monomolekularen Zustand. Allerdings liegen Molekulargewichtsbestimmungen bisher nicht vor.

Digitized by Google

(Oxoform) ist als solches nicht polymerisationsfähig. Es geht aber unter freiwilliger Veränderung seines atomaren Gefüges in ein Isomeres (Cycloform) über, das nun seinerseits ohne tiefere Strukturveränderung Doppelmoleküle bildet.

Acetoin.

Neue Darstellungen: Der übliche Weg, zum Acetoin zu gelangen, führt vom Methyläthylketon über Diacetyl, das mit Zink und Schwefelsäure reduziert wird. Bequemer ist es, das Keton zu bromieren[1]) und im 3-Brombutanon-(2), das als Hauptprodukt entsteht, das Halogen gegen Hydroxyl nach einem der beiden folgenden Verfahren auszutauschen: Entweder man kocht den Bromkörper mit einem mäßigen Überschuß von Kaliumformiat in trockenem Methylalkohol etwa 5 Stunden unter Feuchtigkeitsabschluß und destilliert die Fraktion zwischen 140 und 144° direkt heraus; sie ist schon ziemlich reines Acetoin.[2]) Ausbeute 27 Proc. d. Th. Oder man kocht das bromierte Keton mit der dreifachen Menge Wasser und frisch gefälltem Calciumcarbonat bis zum Verschwinden der Tränen erregenden Wirkung des Ausgangsmaterials etwa 9—10 Stunden unter Rückfluß, extrahiert dann erschöpfend mit Äther, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert wieder das Acetoin heraus. Ausbeute gegen 40 Proc. d. Th., auf Bromketon berechnet. Rascher, nämlich in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden kommt man zum Ziel, wenn man an Stelle von Calciumcarbonat wäßrige Kaliumbicarbonatlösung verwendet. Aber die Ausbeute beträgt dann nur 25 Proc. d. Th.

Zur Bestimmung der Molekularrefraktion verwendeten wir ein Präparat, das aus dimerem Acetoin durch dreimalige langsame Destillation gewonnen war. Bei wiederholter Destillation veränderte sich der Brechungsindex nicht; wir haben aber beobachtet, daß nur einmal destillierte Präparate leichter (nämlich in 1—2 Tagen) in die dimere Form (Schmelzp. 86,5°) übergehen. Das dreimal destillierte Präparat ergab: $d_4^{17} = 0{,}9972$, $n_D^{17,3°} = 1{,}4190$,

$$M_D = 22{,}30.$$

Ber. $C_4H_8O'O'' = 22{,}21$, $E\Sigma = -0{,}1$.
$C_4H_8O'O^{\cdot} = 21{,}64$, $E\Sigma = -0{,}75$.

Das Ergebnis spricht eindeutig für das Überwiegen der acyclischen Form im flüssigen Acetoin.

---

[1]) van Reymenant, C. 1901, I, 95.

[2]) Reinigt man über das gut krystallisierende dimere Acetoin, so kann man die erheblich größere Fraktion zwischen 130 und 150° verwenden.

Digitized by Google

Acetylierung: Monomeres Acetoin wurde mit der dreifachen Menge von wasserfreiem Pyridin und ebensoviel Essigsäureanhydrid über Nacht bei 20° aufbewahrt. Dann wurde zur Bindung des Pyridins mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Nach Waschen mit Bicarbonat und Wasser und nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Der Acetylkörper ging bei 169—173° über und bei nochmaliger Destillation wieder bei derselben Temperatur.

0,1621 g Subst.: 0,3292 g CO_2, 0,1143 g H_2O.

$C_6H_{10}O_3$ (130,08)	Ber. C 55,35	H 7,75
	Gef. „ 55,39	„ 7,89.

$d_4^{16,5} = 1{,}033$. I. Präp. $n_D^{16,5°} = 1{,}4157$ (einmal destilliert; 1,4153 (zweimal destilliert).

II. „ $n_D^{16,5°} = 1{,}4147$.

M_D	Gef.	31,58 (Mittel f. erstes Präparat). 31,51 (zweites Präparat).
$C_6H_{10}O_2''O'$	Ber.	31,57. $E\Sigma = +0{,}01$ und $-0{,}05$.
$C_6H_{10}O''O_2'$		31,0. $E\Sigma = +0{,}45$ und $+0{,}39$.

Hiernach liegt der Essigsäureester der acyclischen Acetoinform: $CH_3CH(O.COCH_3).CO.CH_3$ vor. Reymenant[1]), der ein Acetat des Acetoins aus β-Chlorbutanon mit Kaliumacetat bereitete, gibt Siedep. 164°, $d^{13°} = 1{,}027$ und $n_D^{13,5°} = 1{,}4143$ an.

Dimolekulare Formen: Die Polymerisation des Acetoins haben wir nach den Angaben von Diels und Stephan[2]) durch Behandeln mit gereinigten Zinkgranalien bei −15° vorgenommen. Nach 1 bis 2 Tagen waren farblose Krystalle reichlich abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 83°. Bei der Krystallisation aus Aceton änderte er sich bei *einem* Präparat so gut wie gar nicht, während er in einem andern Fall auf 73° herunterging.

Dagegen erhielten wir durch einmalige Destillation des Dimeren und Aufbewahren bei Zimmertemperatur ein Präparat von sehr scharfem Schmelzp. 86,5°. Von Pechmann und Dahl hatten zwei Modifikationen von den Schmelzp. 126—128° und 94—98° beschrieben. Diels und Stephan konnten dagegen

[1]) L. Henry, C. **1900**, I, 1123; L. van Reymenant, C. **1901**, I, 96.

[2]) B. **40**, 4336 (1907). Vgl. auch von Pechmann und Dahl, B. **23**, 2421 (1890).

Digitized by Google

nach demselben Verfahren nur zwei Präparate von den (offenbar scharfen) Schmelzp. 95,5 und 85,5° erhalten. Diese Verschiedenheiten sind nicht verwunderlich; denn das monomolekulare Cycloacetal enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, das Dimere sogar vier, von denen je zwei strukturell gleichwertig sind. Man darf demnach von letzterem zwei inaktive und acht optisch-aktive Formen erwarten, von welch letzteren immer je zwei im Verhältnis von Antipoden stehen. Bei dem assoziativen Charakter des Dimeren dürften einzelne Modifikationen besonders leicht ineinander übergehen.

Für die Dampfdichtebestimmung benutzten wir ein Bis-acetoin vom Schmelzp. 83,5° (Gef. C 54,33, H 9,41 statt 54,51 und 9,16), von dem 1 g (1,5—2-proc. Lösung) in der Siedehitze 234 ccm Fehlingsche Lösung reduzierte. Nach dem Verfahren von Bleyer und Kohn[1]) gaben 5,601 mg Subst. bei 140° und einem Vakuum von 2 mm Quecksilber eine Druckerhöhung von 60 mm Paraffinöl. Bei einer Apparatkonstante von 973 ergibt sich daraus:

$$M = \frac{5{,}601 \cdot 973}{60} = 91, \text{ ber. } 88.$$

Eine zweite Bestimmung bei 140° ergab M = 90. Bei noch tieferer Temperatur gelang der Versuch nicht, weil das dimere Acetoin nicht rasch genug verdampfte.

Methylcycloacetal: Es entsteht ziemlich leicht, wenn man Acetoin mit methylalkoholischer Salzsäure stehen läßt. Bei einer Konzentration des Halogenwasserstoffs von 1 Proc. ist bei 0° in einer Stunde schon der größere Teil (gegen 70 Proc.) des Acetoins methyliert. Auch bei längerem Stehen schreitet die Acetalisierung, wenn man mit der zehnfachen Alkoholmenge arbeitet, nicht erheblich über 75—80 Proc. fort.[2]) Auch mit krystallisiertem Bis-Acetoin verläuft die Reaktion ähnlich, nur etwas rascher.

Zur Isolierung des Cycloacetals entfernt man den Chlorwasserstoff mit Silbercarbonat. Beim Eindampfen krystallisiert das Acetal dann direkt aus. Man befreit es auf Ton oder durch Absaugen von öligen Nebenprodukten und reinigt am bequemsten durch Destillation. Unter 745 mm geht es bei 196—198° über. Die praktische Ausbeute lag gewöhnlich bei etwa 45 Proc. d. Th.

[1]) M. **20**, 505 und 909 (1899) und M. **21**, 599 (1900).

[2]) Nach dem Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung beurteilt.

Digitized by Google

0,1130 g Subst.: 0,2435 g CO_2, 0,0977 g H_2O. — 0,1232 g Subst.: 0,2659 g CO_2, 0,1117 g H_2O.

$C_5H_{10}O_2$ (102,08)	Ber.	C 58,78	H 9,87
	Gef.	„ 58,77, 58,86	„ 9,68, 10,15.

Das Cycloacetal schmilzt bei 73—73,5°. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich, doch kann man es aus sehr wenig Alkohol krystallisieren. Seine Empfindlichkeit gegen wäßrige Säuren ist erheblich. $^n/_{10}$-Salzsäure spaltet bei 100° so schnell, daß nach 5 Minuten schon der Höchstwert der Reduktion erreicht war. Von $^n/_{1000}$-Salzsäure waren nach 15 Minuten etwa 80 Proc. gespalten und nach 30 Minuten war auch hier der Höchstwert erreicht.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode ergab in Phenollösung bei 10,12 g Lösungsmittel mit 0,1437 g Cycloacetal $\Delta = 0{,}516°$, also M = 206, bei 10,12 g Lösungsmittel mit 0,2528 g Cycloacetal $\Delta = 0{,}918°$, also M = 204. Gefunden im Mittel M = 205, berechnet für $(C_5H_{10}O_2)_2$ 204. Das Cycloacetal ist also in 1,5- bis 2,5-proc. Phenollösung bei 40° dimolekular. Für die Bestimmung des Molekulargewichts im Gaszustand nach Bleyer und Kohn wurden 5,945 mg Substanz unter einem Anfangsdruck von 0,8 mm Quecksilber bei 80° verdampft. Druckerhöhung 24,6 mm Paraffinöl. Apparatkonstante 826. Mithin

$$M = \frac{5{,}945 \cdot 826}{24{,}6} = 200.$$ Für $(C_5H_{10}O_2)_2$ ber. M = 204.

Ein zweiter Versuch ergab $M = \frac{5{,}814 \cdot 826}{23{,}3} = 206$. Bei 100° lag das Ergebnis zwischen den Werten für einfaches und doppeltes Molekulargewicht. Es schwankte hier etwas stärker als bei anderen Versuchen (Gef. M = 125 bis 152) und der Endwert stellte sich auffallend langsam ein. Offenbar verbraucht die Dissoziation merkliche Zeit und ihr Gleichgewichtspunkt ist gegen geringe Temperaturdifferenzen recht empfindlich. In einem weiteren Versuch bei 140° und 2 mm Anfangsdruck ergaben 5,570 mg Substanz eine Druckerhöhung von 54,8 mm Paraffinöl; Konstante 973. Mithin M = 99. — Ferner 6,360 mg Subst.: 56,7 mm Paraffin Druckerhöhung, mithin M = 109. Wir haben uns durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß das Cycloacetal unter den Bedingungen unserer Dampfdruckbestimmungen nicht zersetzt wird. Selbst bei einem Versuch bei 180°, der auch einfaches Molekulargewicht gab, erfolgte in der Kälte beim Kratzen sofort wieder Krystallisation.

Methyl-cycloacetal des Acetols.

Für seine Bereitung haben wir Acetol ähnlich der Vorschrift von Nef[1]) mit Methylalkohol und etwas Salzsäuregas

[1]) Ann. **335**, 257 (1904).

Digitized by Google

behandelt. Nach wenigen Minuten erstarrte die Masse zu einem dicken, schneeweißen Brei. Krystallisation aus Ligroin. Schmelzpunkt 127° in Übereinstimmung mit Nef.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurden 6,122 mg Acetal unter einem Vakuum von 10 mm Quecksilber bei 100° vergast. Konstante des Apparates 870. Die Einstellung des Enddruckes (43,8 mm Paraffinöl) erfolgte wieder recht langsam, um so mehr, als hier bei einer Temperatur weit unter dem Schmelzpunkt gearbeitet wurde.

$$M = \frac{6{,}122 \cdot 870}{43{,}8} = 122. \quad \text{Für } (C_4H_8O_2)_2 \text{ ber. } 176.$$

Bei 140° gaben 5,788 mg unter einem Anfangsdruck von 1,5 mm Quecksilber eine Druckerhöhung von 61 mm Paraffinöl. Mithin gefunden

$$M = \frac{5{,}788 \cdot 973}{61{,}0} = 92. \quad \text{Für } C_4H_8O_2 \text{ ber. } 88.$$

Eine andere Bestimmung bei 140° ergab $M = \frac{5{,}661 \cdot 973}{59{,}2} = 93.$ Für die Benzollösung des Cycloacetals hat schon Nef das Molekulargewicht 178.7 gefunden.

Äthylcycloacetal des Glykolaldehyds.

Darstellung nach Bergmann und Miekeley.[1]) Wir haben dort schon früher nach dem Verfahren von A. W. Hofmann die Dampfdichte unter vermindertem Druck bestimmt. Das Verfahren ist aber zu umständlich und enthält verschiedene Fehlerquellen. Darum schien es uns erwünscht, die Versuche nochmals in dem sehr viel bequemeren und eleganten Apparat von Bleyer und Kohn zu wiederholen. Unsere neuen Beobachtungen bestätigen die früheren Angaben und ergänzen sie durch Feststellung des dimolekularen Zustandes. Bemerkenswert ist beim Vergleich dieses Aldehydcycloacetals mit den zuvor beschriebenen Methylderivaten das Acetols und Acetoins, die bei 140° schon monomolekular sind, der viel höher liegende Dissoziationspunkt. Es ergab sich:

Bei 140° M = 174. Für $(C_4H_8O_2)_2$ ber. 176. Angewandt 6,017 mg Substanz. Anfangsdruck 8 mm Quecksilber. Druckerhöhung 33,7 mm Paraffinöl, Apparatkonstante 973. Der verhältnismäßig hohe Anfangsdruck bei diesem und den nachfolgenden Versuchen ist gewählt, weil das Cycloacetal im Hochvakuum zu stark flüchtig ist. — 2. Versuch $M = \frac{4{,}958 \cdot 973}{29{,}5}$ = 164.

[1]) B. 54, 2150 (1921).

Digitized by Google

Zwei Versuche bei 180° ergaben M = 87 und 91. $C_4H_8O_2$ ber. 88 (I. 6,015 mg Subst., Anfangsdruck 10 mm Quecksilber, Druckerhöhung 73 mm Paraffinöl. — II. 5,234 mg Subst, Anfangsdruck 11 mm Quecksilber, Druckerhöhung 61,1 mm. Apparatkonstante 1060). Hier erfolgt während des Versuchs die Druckeinstellung regelmäßig ziemlich langsam, offenbar weil die Dissoziation bis zum einfachen Molekulargewicht merkliche Zeit in Anspruch nimmt.

Methylcycloacetal des Benzoylcarbinols.

Darstellung nach der Vorschrift von E. Fischer für „Bismethylbenzoylcarbinol".[1])

Die Bestimmung der Dampfdichte gab keine ganz scharfen Werte, weil das Cycloacetal verhältnismäßig hoch schmilzt (192°) und auch im Vakuum dementsprechend hoch verdampft. Bei 230° fanden wir nach der mehrfach angeführten Methode von Bleyer und Kohn ein Molekulargewicht von 116 und 114, bei 218° ein Molekulargewicht von 128 und bei 200° ein Molekulargewicht von 129 bis 135. Man sieht, daß die Werte mit sinkender Temperatur nach dem einfachen Molekulargewicht 150 hinstreben. Sie liegen aber alle zu tief; offenbar treten mit Steigerung der Temperatur noch unbekannte sekundäre Veränderungen hinzu.

Immerhin kann an der echten glucosidischen Natur des Benzoylcarbinol-methylcycloacetals kein Zweifel sein, und wir dürfen vermuten, daß auch das „Bis-Äthylbenzoylcarbinol" von Fritz[2]) nur als dimolekulares Assoziat eines echten 1,2-Glucosids aufzufassen ist.

---

[1]) B. **28**, 1162 (1895). [2]) B. 28 3028 (1895).

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XVI. Acetylenderivate, Ketone, Isonitrile;

bearbeitet von *Karl Glenz.*

[Eingelaufen am 27. November 1923.]

Es sind bis jetzt erst sehr wenige optisch aktive Körper mit 3-facher Bindung polarimetrisch untersucht worden. Die erste Verbindung war wohl der *Phenylpropiolsäure-menthylester*, der von Walden[1]) und später von Rupe und mehreren Mitarbeitern[2]) gemessen worden ist. Beide Beobachter fanden, daß der 3-fach ungesättigte Körper weniger stark dreht als der Zimtsäure-menthylester mit seiner Doppelbindung. Wir haben neuerdings festgestellt, daß die ganze Reihe der Menthylester von der Hydrozimtsäure bis zur Phenylpropiolsäure eine normale Rotationsdispersion besitzt.

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2Me$	72,56°	669,4	0,3191	119,8
$C_6H_5CH{=}CH.CO_2Me$	75,80°	670,2	0,3345	122,6
$C_6H_5CH_2{-}CH_2.CO_2Me$	58,52°	683,6	0,2691	112,1

Es wurde damals folgendes darüber gesagt: „Die dreifache Bindung enthält noch mehr freie Energie als die doppelte. Es sind in ihr noch mehr unbetätigte Valenzen anzunehmen als in jener; in der Phenylpropiolsäure haben wir also wie in der Phenylzimtsäure eine Häufung ungesättigter Reste."

Indessen ist das durchaus nicht die Regel, daß die Körper mit 3-facher Bindung in allen Fällen schwächer drehen als die 2-fach ungesättigten. So fanden z. B. Pickard und Kenyon[1]), daß der *Phenylpropiolsäure-ester* des optisch aktiven

[1]) Walden, Z. phys. Ch. 20, 569 (1896).
[2]) A. 369, 329 und 358 (1909).
[1]) Pickard und Kenyon, Soc. 99, 46 (1911).

Digitized by Google

Methyl-n-Hexylcarbinols eine beträchtlich stärkere Drehung aufweist als der Zimtsäureester dieses Alkohols.

Phenylpropiolsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +50,80
α-Zimtsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +40,19
Hydrozimtsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +12,19

Und in einer in Kürze zu veröffentlichenden Arbeit des einen von uns mit Herrn Vonäsch über „optisch aktive Ester von Acetylenalkoholen" wird gezeigt werden, daß unter Umständen Substanzen mit der doppelten Bindung eine schwächere optische Drehung besitzen können als die mit einer 3-fachen. Es hängt offenbar ganz von kleinen Verschiedenheiten in der Konstitution ab, ob das eine oder das andere der Fall ist. In der vorliegenden Arbeit, die von uns nur als Vorstudie betrachtet wird zur Untersuchung der 3-fach ungesättigten Körper, läßt sich eine bestimmte Regel darüber noch nicht aufstellen.

Als Grundlage für die nachfolgenden Diskussionen sei an der Arbeitshypothese festgehalten, daß Acetylenderivate den größten Energieinhalt besitzen.

Die erste der hier zu beschreibenden Reihe betrifft Abkömmlinge des Borneols.

		$[\alpha]_D$	λ_a	λ_0^2	P. R. D.
(I)	$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \vert\\ C\\ \vert\\ OH\\ C\equiv C.C_6H_5\end{cases}$	− 27,37°	573,3	0,1014	182,5
(II)	$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \vert\\ C\\ \vert\\ OH\\ CH=CH.C_6H_5\end{cases}$	−101,7°	579,8	0,0962	179,8
(III)	$C_8H_{16}\begin{cases}CH_2\\ \vert\\ C\\ \vert\\ OH\\ CH_2-CH_2.C_6H_5\end{cases}$	− 25,45°	634,9	0,0536	146,9

Alle 3 Körper besitzen *normale Rotationsdispersion* (Drehungen in 10-proc. Benzollösung), wenigstens wenn man als Prüfung dabei das von Lowry und Dixon[1]) vorgeschriebene Verfahren (Auftragen der reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen) benützt. Vielleicht ist die nur

[1]) Lowry und Dixon, Soc. **107**, 1173 (1915).

Digitized by Google

geringe Drehung des 3-fach ungesättigten Körpers die Wirkung einer „Häufung der ungesättigten Gruppen", welche so oft eine starke Erniedrigung des Drehungsvermögens bedingt.

Der vollkommen hydrierte Körper scheint aber einem ganz andern optischen Typus anzugehören, wegen der so sehr verschiedenen Konstanten (die Kurve der Rotationsdispersion ist stark nach rechts verschoben im Vergleich zu der Kurve der beiden ungesättigten Verbindungen), weil viel größeres λ_α und viel kleineres λ_0^2.

Die zweite homologe Reihe betrifft Körper, welche als Derivate eines *Campholketones* aufzufassen sind. Indessen läßt sich diese Reihe nicht mehr zum Vergleich heranziehen; denn schon Rupe und Jäggi[1]) haben in einer früheren Arbeit gezeigt, daß die durch Einwirkung von Campholsäurechlorid auf Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumbromid und α-Naphthylmagnesiumbromid entstehenden Ketone eine außergewöhnliche Anomalie der Rotationsdispersion zeigen. Erst der gesättigte, mit Phenyläthylmagnesiumbromid dargestellte Körper verhält sich normal.

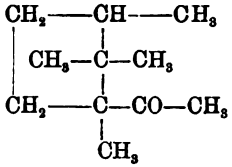
		$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
(IV)	$C_8H_{14}\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \diagdown\\ CO.C{\equiv}C.C_6H_5\end{matrix}$	45,38°	1427,0	−0,2769	imaginär
(V)	$C_9H_{17}CO.CH{=}CH.C_6H_5$	45,31°	808,2	−0,0428	„
(VI)	$C_9H_{17}CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	40,51°	733,9	−0,0087	„
(VII)	$C_9H_{17}CO.CH{=}CH.C_6H_5$	54,29°	870,5	−0,0988	„

Drehungen in 10-proc. Benzollsg.

Wegen der großen Anomalie der Rotationsdispersion (außergewöhnlich großes λ_α, großes negatives λ_0^2) scheidet das Acetylenderivat (IV), hier aus; seine Drehung kann nicht mit der der nachfolgenden Glieder verglichen werden. Das durch partielle Reduktion des dreifach ungesättigten Ketones erhaltene Keton mit der Doppelbindung (V) zeigt mit kleinem negativem λ_0^2 eine kleine relative oder komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. Ein Keton von derselben Konstitutionsformel wurde schon von Einem von uns und Kloppenburg durch Kondensation von *Methylcampholketon*

[1]) Ann. 428, 164 (1921).

Digitized by Google



und Benzaldehyd dargestellt (VII)[1], aber die Eigenschaften dieser beiden Körper weichen bedeutend voneinander ab.

Die von Rupe und Kloppenburg dargestellte Substanz (VII) ist ein fester, schwach gelblicher, gut krystallisierender Körper vom Schmelzp. 45°, der durch Reduktion des Acetylenketons erhaltene (V) ist eine Flüssigkeit. Zweifellos ist der zweite durch partielle Hydrierung entstandene Körper nicht ganz rein, er wird noch kleine Mengen sowohl des dreifach ungesättigten als des ganz gesättigten Ketones enthalten. Immerhin gelang es uns auf keine Weise die Verbindung fest zu erhalten, so daß doch daran zu denken ist, daß die beiden Ketone (V) und (VII) im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander stehen.

Die Synthesen beider Ketone gingen von der *Campholsäure* aus. Das eine wurde aus dem Chlorid mit Zinkmethyl dargestellt, worauf dann die Kondensation mit Benzaldehyd erfolgte. Bei dem andern wurde das Chlorid mit Phenylacetylenmagnesiumbromid behandelt und die 3-fache Bindung partiell hydriert. Wir wollen deshalb das nach Kloppenburg dargestellte Keton als eine einheitliche chemische Verbindung betrachten, ebenso sein leicht zu erhaltendes Reduktionsprodukt. Das vollkommen gesättigte Keton (VI) ist nach mehreren Methoden dargestellt worden:

1. Durch Weiterhydrierung des ungesättigten Ketons von Kloppenburg (Reduktion des Benzal-methyl-camphol-ketons).

2. Durch vollständige Hydrierung des Acetylenketons und

3. Aus dem Chlorid der Campholsäure und Phenyläthylmagnesiumbromid.

Die optischen Konstanten für $C_9H_{17}CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ seien in folgender kleinen Tabelle wiedergegeben.

		Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
1.	Siedep. 13 mm	keines	51,17°	700,8	0,0128	79,3
	188—189°	Benzol	48,24°	705,5	0,0063	56,2
2.	Siedep. 12 mm	keines	39,96°	701,1	0,0101	78,4
	178—181°	Benzol	40,51°	733,9	−0,0087	—
3.	Siedep. 10 mm	keines	37,57°	712,6	0,0069	59,1
	178—181°	Benzol	33,84°	709,8	0,0114	75,9

[1]) Hel. 2, 372 (1919).

Digitized by Google

Die Konstanten stimmen soweit überein, daß an der optischen Identität dieser Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Mit dem Verschwinden der Doppelbindung fällt ja auch eine eventuelle *cis-trans*-Isomerie dahin. Nimmt man als Mittel für $[\alpha]_D = 41{,}9^0$, so sieht man, daß das hydrierte Derivat, das eine ganz normale Rotationsdispersion aufweist, schwächer dreht[1]) als der Körper mit der Doppelbindung ($[\alpha]_D = 54{,}29^0$).[2])

Im Verlauf der Arbeit wurden noch zwei weitere Ketone erhalten, deren optische Konstanten hier zusammengestellt sein mögen:

	$[\alpha]_D$	λ_a	λ_0^2	P. R. D.	
(VIII) $C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \vert\\ C=CH.CO.C_6H_5\end{cases}$	$-39{,}97^0$	604,5	0,0769	167,7	Drehungen in 10-proc. Benzollösungen
(IX) $C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\ \vert\\ CH-CH_2.CO.C_6H_5\end{cases}$	$-16{,}66^0$	662,7	0,0355	124,9	

Obgleich das vollkommen gesättigte Produkt (IX) in normaler Weise schwächer dreht als das ungesättigte (VIII), so können die beiden Körper unseres Erachtens nicht direkt miteinander verglichen werden, da bei der Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entstanden ist. Das geht ja auch aus den sehr verschiedenen Konstanten hervor. Die Rotationsdispersion beider Körper ist ganz normal.

Zur Ergänzung dieser Untersuchungen über den optischen Einfluß der dreifachen Bindung zogen wir noch eine andere Gruppe von Substanzen heran, welche zweifellos ebenso starken, wenn nicht stärker ungesättigten Charakter besitzen als die Acetylenderivate. Wir meinen damit die *Isonitrile*, in denen wir ein zweiwertiges Kohlenstoffatom anzunehmen haben oder ein Kohlenstoffatom mit zwei freien Valenzen. Es interessierte uns deswegen sehr, die Rotationsdispersion *optisch aktiver Iso-*

[1]) Vgl. die Tabelle auf S. 186, doch wurde nur das nach 2. dargestellte Derivat berücksichtigt.

[2]) Dasselbe Keton ist auch früher schon von Rupe und Jäggi (a. a. O.) dargestellt worden, da aber damals nur mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet werden konnte, so war der Körper zweifellos noch nicht rein, seine optische Drehung war viel zu schwach.

Digitized by Google

nitrile kennen zu lernen. Über die Verbrennungswärme der Isonitrile ist folgendes bekannt:

Nitrile.		*Isonitrile.*		*Differenz.*
CH_3CN	304	$CH_3N=C$	319	15
C_2H_5CN	459	$C_2H_5N=C$	480	21
C_3H_7CN	616	$C_3H_7N=C$	639	23
C_4H_9CN	776	$C_4H_9N=C$	795	19

Die Isonitrile haben in allen Fällen eine größere Verbrennungswärme als die entsprechenden Nitrile, der Unterschied beträgt 15—20 Cal.

Im optisch aktiven *Amylisonitril* erhielten wir den ersten Vertreter dieser gesuchten Verbindungen.

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Amylisonitril . . .	0,35°	353,2	0,0934	107,71
Amylcyanid	0,76°	617,7	0,0573	147,89
Hexylamin	0,86°	682,5	0,0352	128,09
Benzyliden-hexylamin	1,41°	640,9	0,1218	223,58

Es sei hier bemerkt, daß der zur Darstellung dieser Körper benützte optisch aktive Amylalkohol nicht ganz rein war. Er enthielt noch etwa 3—4 Proc. optisch inaktiven Alkohol, so daß alle Drehungen ein wenig zu klein ausgefallen sind.

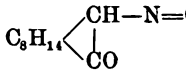
Das Amylisonitril hat eine Kurve der Rotationsdispersion, welche vollkommen anormal verläuft, indem sie von der grünen bis zur blauen Linie horizontal geht. Wir haben es hier also mit einem Fall von totaler Anomalie der Rotationsdispersion zu tun, so daß es eigentlich keinen Zweck hat, die Konstanten λ_α usw. anzuführen. Aber auch alle andern Verbindungen besitzen eine starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion, die allerdings im *Benzylidenhexylamin* nur noch schwach ausgeprägt ist.

Dagegen scheint ein zweites optisch aktives Isonitril, das *3-Methyl-cyclohexylisonitril* eine normale Rotationsdispersion zu besitzen, wenigstens wenn man nach Lowry und Dixon die reziproken spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen aufträgt (nach der Drudeschen Formel).

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.	
Methylcyclohexylisonitril .	−0,77°	1035	−0,1110	—	in 10-proc. Benzollsg.
Methylcyclohexylamin . .	−2,09°	921	−0,1074	—	
Campherisocyanat	209,8°	595,1	0,0850	173,5	

Digitized by Google

Betrachtet man aber diese ungemein flache Kurve mit einem außergewöhnlich großen λ_a und einem negativen λ_0[2], so steigen Zweifel auf, ob dieses Verhalten nicht als ein stark anomales anzusprechen ist. Das gleiche gilt für die Kurve des aus dem Nitril durch Reduktion gewonnenen *3-Methyl-cyclohexylamin.* Die Kurven gleichen sich sehr; muß man die eine als anomal bezeichnen, so gilt es auch für die andere und umgekehrt. Da kein Grund vorliegt, daß das Amin eine anomale Rotationsdispersion zeigen sollte, so kamen wir zu dem Schlusse, daß auch das Isonitril sich wahrscheinlich normal verhält. Schließlich wurde noch ein optisch aktives *Isocyanat* untersucht, nämlich das von Forster und Fierz dargestellte *α-Campherisocyanat*[1])



Die Rotationsdispersion dieses Körpers war bisher noch nicht gemessen worden. Das Resultat war: ganz normale Rotationsdispersion; denn die Konstanten gehen sehr nahe an die der Methylencampherderivate heran. Diese Art einer ungesättigten Gruppierung (Konjugation) bewirkt offenbar keine Anomalie.

Katalytische Reduktion von Phenylacetylen.

Werden 20 g des Kohlenwasserstoffs, gelöst in 600 ccm 50-proc. Alkohol und 150 ccm Essigester, mit 40 g frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt, so werden 8210 ccm Wasserstoff (ber. für $2H_2$ 9400 ccm) in $4^1/_2$ Stunden aufgenommen. Die Wasserstoffaufnahme hört dann auf. In sehr guter Ausbeute war reines Äthylbenzol entstanden.

Versuche zur Darstellung eines Kondensationsproduktes von Methylencampherchlorid mit Acetylen oder Phenylacetylen.

Verschiedene Versuche Acetylenmagnesiumbromid[2]) mit Methylencampherchlorid umzusetzen, blieben erfolglos. Ebenso gelang es nicht, Acetylen-dimagnesiumbromid[3]) mit Methylencampherchlorid umzusetzen. Es wurde dann versucht, Methylencampherchlorid mit Phenylacetylennatrium[4]) in Reaktion zu bringen. Aber auch dies gelang nicht, ebensowenig wie Versuche, bei denen Methylencampherchlorid und Phenylacetylenjodid[5]) mit Natrium behandelt wurden.

---

[1]) M. O. Forster und Fierz, Soc. 87, I, 110 (1905); C. 1905, I, 820, 1017.

[2]) Bernardo Otto, Atti R. (5) 13, II, 187 (1904); C. II, 943 (1904).

[3]) Jositsch, Bl. 30, 209 (1903).

[4]) A. 308, 275 (1899). [5]) A. 308, 292 (1899).

Digitized by Google

Lösungsmittel[1]		Abgelesene Drehungen. C	D	Hg[2]	F	Spez. Gew. $d^{20}/_4$	
CH_2 / $C=CH.CO.C_6H_5$	B	− 2,36°	− 3,18°	− 3,97°	− 5,71°	0,8907	1.
CH_2 / $CH-CH_2.CO.C_6H_5$	B	− 0,83°	− 1,11°	− 1,39°	− 1,99°	0,8882	2.
CH_2 / $C(OH).C\equiv C.C_6H_5$	B	− 1,46°	− 2,06°	− 2,68°	− 4,11°	0,8880	3.
CH_2 / $C(OH).CH=CH.C_6H_5$	B	− 6,40°	− 8,64°	−10,82°	− 15,85°	0,8866	4.
CH_2 / $C(OH).CH=CH.C_6H_5$	S	−44,85°	−60,15°	−74,98°	−108,08°	1,001	5.
CH_2 / $C(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$	B	− 1,37°	− 1,85°	− 2,28°	− 3,27°	0,8841	6.
CH_2 / $C(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5$	S	−10,30°	−13,18°	−15,80°	− 21,16°	0,9843	7.
$_{17}.CO.C\equiv C.C_6H_5$	B	3,39°	4,02°	4,45°	4,58°	0,8859	8.
$_{17}.CO.CH=CH.C_6H_5$	B	3,26°	4,01°	4,62°	5,37°	0,8850	9.
$_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	B[3]	2,84°	3,59°	4,17°	5,21°	0,8863	10.
$_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	S[3]	16,21°	20,30°	23,78°	30,32°	1,016	11.
$_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	B[4]	2,37°	2,99°	3,52°	4,40°	0,8835	12.
$_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	S[4]	14,71°	18,36°	21,47°	27,18°	0,9774	13.
ylisonitril	S	0,08°	0,14°	0,18°	0,18°	0,7821	14.
ylcyanid	S	0,21°	0,31°	0,35°	0,47°	0,8059	15.
xylamin	S	0,24°	0,33°	0,39°	0,47°	0,7648	16.
nzal-hexylamin	S	0,54°	0,68°	0,82°	0,95°	0,9048	17.
thyl-cyclohexyl-isonitril	S	− 0,3°	0,34°	0,36°	− 0,50°	0,8759	18.
ethyl-cyclohexyl-amin	S	− 0,73°	− 0,89°	− 1,02°	− 1,31°	0,8518	19.
mpherisocyanat	B	14,20°	18,71°	23,00°	32,45°	0,8918	20.

[1]) B — 10-proc. Benzollösung. S = in Substanz ohne Lösungsmittel.
[2]) $\lambda = 546{,}3$.
[3]) Durch Reduktion des Acetylenderivates erhalten.
[4]) Synthetisch dargestellte Substanz.

Digitized by Google

Kondensation von Methylencampherchlorid mit Phenylacetylen-magnesiumbromid.[1])

2,4 g Magnesium mit einigen Körnchen Jod versetzt, 11 g Bromäthyl und 50 ccm Äther. Zu einer auf diese Weise dargestellten Grignardsalzlösung werden durch den Kühler 10 g Phenylacetylen in Äther gelöst hinzugegeben. Die Reaktion setzt unter Aufsieden sofort ein. Schließlich wird noch 24 Stunden lang gekocht, der gelbe Inhalt teilt sich dann in 2 Schichten, unten setzt sich ein schweres Öl ab. Darauf werden 17 g Methylencampherchlorid, in wenig Äther gelöst, hinzugetropft, wobei nur eine schwache Erwärmung wahrgenommen wird. Nachdem wieder 24 Stunden lang gekocht worden ist, gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis, säuert mit verd. Essigsäure an, nimmt mit Äther auf und schüttelt die Lösung mit Natriumcarbonat durch. Das Reaktionsprodukt wird unter 11 mm Druck destilliert. Von 100—115° gehen 5,2 g Vorlauf über, der aus unverändertem Chlorid besteht. Das Hauptprodukt bilden 9 g eines zimtartig riechenden, gelben Öles vom Siedep. 210—212°. Im Kolben bleibt viel Harz zurück. Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein Additionsprodukt von Phenylacetylen an Methylencampherchlorid vor.

0,1957 g Subst.: 0,0928 g AgCl.

$C_{18}H_{21}Cl$ Ber. Cl. 11,80 Gef. 11,73.

Einige Versuche, welche unternommen wurden, um das Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Natriumamalgam, blieben erfolglos. Ebenso konnte durch Erhitzen mit Anilin oder Chinolin kein Halogenwasserstoff abgespalten werden. Bei der Behandlung mit Brom werden leicht 4 Atome aufgenommen.

Einwirkung von Phenylacetylen-magnesiumbromid auf Campher. Phenylacetylenborneol (I S. 185).

Phenylacetylenborneol ist schon früher von Kotkowski dargestellt worden.[2]) Aus Phenylacetylen und Campher mit gepulvertem Ätzkali in einer Ausbeute von 17 Proz. der Theorie. Er gibt als Schmelzp. 33—34° und Siedep. 205° 14 mm an.

---

[1]) C. **1904**, II. 187; Bl. 28, 922 (1902).
[2]) C. **1905**, II. 1021.

Digitized by Google

Wir arbeiten ausschließlich mit *Phenylacetylen-magnesiumbromid* nach folgendem Ansatz: 9,6 g Magnesium (und einige Körnchen Jod), 44 g Bromäthyl werden in Äther in Reaktion gebracht. Dazu wird eine Lösung von 40 g Phenylacetylen in Äther unter Rühren und guter Kühlung langsam hinzugefügt und zum Schluß erwärmt man noch 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phenylacetylenmagnesiumbromid als schweres, in Äther unlösliches Öl ab. 60 g Campher, in Äther gelöst, werden unter Rühren hinzugegeben. Unter schwacher Erwärmung entsteht zunächst eine homogene Lösung, dann kocht man noch 24 Stunden auf dem Wasserbade; schon nach 3 Stunden scheidet sich unter starkem Stoßen eine weiße Additionsverbindung aus und nach 24 Stunden hat sich der Kolbeninhalt in eine feste, weiße, ziemlich harte Masse verwandelt. Nun bringt man Eis und verdünnte Salzsäure in den Kolben, schüttelt mit Äther aus, wäscht mit Soda und destilliert ab. Der Rückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei unverbrauchtes Phenylacetylen und Campher übergehen. Der Destillationsrückstand wird wiederum ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende Phenylacetylenborneol destilliert fast vollständig unter 13 mm Druck bei 190° ohne Vorlauf und unter Hinterlassung eines minimalen Rückstandes.

Für die optische Untersuchung destillierten wir den Körper im Hochvakuum von etwa $^1/_{10}$ mm Druck. Er ging dann bei 125—126° über. Das Destillat erstarrt zu schneeweißen rosettenartigen Gebilden. Es kam gelegentlich vor, daß der Körper noch halogenhaltig war, deswegen wurde später die Aufarbeitung so durchgeführt, daß nach der Zersetzung des Additionsproduktes durch Salzsäure festes Natriumcarbonat im Überschuß zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert wurde. Auf diese Weise konnte ein vollkommen halogenfreies Produkt erhalten werden.

0,2204 g Subst.: 0,6894 g CO_2, 0,1729 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O$	Ber. C 85,04	H 8,66
	Gef. „ 85,12	„ 8,76.

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich, so daß das Umkrystallisieren auf Schwierigkeiten stieß. Dagegen gelang es schließlich, durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff oder in wäßrigem Alkohol gut ausgebildete Krystalle zu erhalten vom Schmelzp. 44—45°.

Digitized by Google

Dihydrophenylacetylenborneol. — Styrylborneol (II).

Eine Lösung von 15 g des Carbinols in 300 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser und 225 ccm Essigsäureäthylester wird mit 30 g Nickelkatalysator unter normalem Druck und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Für 1 Molekül Wasserstoff berechnen sich 1417 ccm; die Hydrierung wurde deshalb unterbrochen, als 1440 ccm aufgenommen worden waren. Dann verjagte man den Alkohol und Essigester vermittelst Wasserdampfdestillation und unterbrach diese, sobald das Destillat trübe überzugehen begann. Der Rückstand samt dem Katalysator wurde dreimal mit viel Äther gründlich extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung blieben 14 g eines farblosen, dicken Öles zurück, das fast vollständig unter 11 mm Druck von 183—186° überdestillierte. Im Hochvakuum unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck siedete der Körper von 106—107°.

0,2700 g Subst.: 0,8331 g CO_2, 0,2261 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,09	„ 9,38.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, war dieser Körper zweifellos nicht vollkommen reines Dihydroprodukt. Er enthielt vermutlich noch kleine Mengen der Acetylenverbindung, sowie der vollkommen hydrierten Substanz.

Tetrahydrophenylacetylen-borneol — Phenyläthyl-borneol (III).

15 g des Phenylacetylen-borneols wurden auf dieselbe Weise, wie vorhin beschrieben, mit Wasserstoff und Nickel reduziert. In 3 Stunden wurden 2990 ccm Wasserstoff aufgenommen; berechnete Menge für $2H_2 = 2834$ ccm. Die für die Reduktion zum Dihydroprodukt erforderliche Wasserstoffmenge war in diesem Fall in 35 Minuten aufgenommen worden. Das Tetrahydroderivat war ein farbloses, dünnflüssiges, geruchloses Öl, das unter 14 mm von 176—179° destillierte. Im Hochvakuum von $^1/_2$ mm siedete der Körper von 138—140°.

0,1705 g Subst.: 0,5228 g CO_2, 0,1542 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,65	„ 10,12.

Merkwürdigerweise gelang die Synthese dieses Körpers aus Phenyläthyl-magnesiumbromid und Campher nicht.

Digitized by Google

Abspaltung von Wasser aus dem Tetrahydrophenylacetylen-borneol (Phenyläthyl-bornylen).

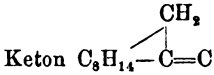
Als 10 g des Tetrahydroderivates mit 50 ccm technischer Ameisensäure 12 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt wurden, färbte sich die Lösung schwach gelb; man goß darauf in viel Wasser, ätherte aus und schüttelte die Ätherlösung mit Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion. Die Destillation unter vermindertem Druck von 12 mm ergab, neben 3 g Vorlauf, 6 g eines dünnflüssigen Öles vom Siedep. 165—168°.

0,1568 g Subst.: 0,5170 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber. C 90,00	H 10,00
	Gef. „ 89,95	„ 9,92.

Der Körper ist der Analyse nach ein Kohlenwasserstoff. Ob er tatsächlich die Konstitution eines Bornylenderivates besitzt, ist natürlich nicht sicher; Versuche zur Aufklärung der Konstitution wurden keine gemacht. Wir haben ferner Phenylacetylen-borneol mit einer Reihe von Wasser abspaltenden Mitteln behandelt, doch gelang uns hier die Überführung in einen Kohlenwasserstoff nicht.

Dagegen konnte Phenylacetylen-borneol leicht durch Kochen mit Ameisensäure in ein Keton umgewandelt werden; eine derartige Umlagerung ist vor kurzem von Kurt Meyer in einer interessanten Arbeit beschrieben worden.[1])



Keton C_8H_{14}—C(CH$_2$)=CHCO.C_6H_5.

70 g Phenylacetylen-borneol wurden mit 300 ccm technischer Ameisensäure 12 Stunden gekocht. Das schwarzbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, ausgeäthert und der Ätherauszug zuerst mit Eiswasser, dann mit Sodalösung durchgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende, sehr dunkle Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert. Unter 12 mm gingen von 193—196° 50 g eines zähflüssigen, gelbgrünen Öles über, welches auch im Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringen war.

0,1646 g Subst.: 0,5129 g CO_2, 0,1254 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O$	Ber. C 85,04	H 8,66
	Gef. „ 85,01	„ 8,53.

Semicarbazon. 20 g Keton und 14 g in möglichst wenig Wasser gelöstes Semicarbazidchlorhydrat wurden mit so viel Alkohol geschüttelt, bis klare Lösung entstanden war, und dann mit 14 g festem Kaliumacetat

[1]) Kurt Meyer, B. 54, 819 (1922).

Digitized by Google

versetzt. Man ließ 14 Tage stehen, in dieser Zeit hatte sich das Semicarbazon langsam an den Wänden abgesetzt. Das Ganze wurde nun mit viel Wasser vermischt und so lange unter häufigem Reiben mit einem Glasstabe stehen gelassen, bis die anfangs schmierige Masse fest und pulverig geworden war. Nach dem Absaugen und Trocknen (das Gewicht des trockenen Rohproduktes entsprach 94 Proc. der Theorie) wurde der Körper in heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit so viel Wasser versetzt, bis eben Trübung entstand. Der Körper krystallisiert in schneeweißen, drusig angeordneten, kleinen Prismen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzp. bei 155—156°.

0,1972 g Subst.: 23,6 ccm N_2 (17,5°, 748 mm).

$C_{19}H_{25}ON_3$ Ber. N 13,50 Gef. 13,57.

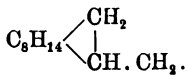
Wir benutzten dieses Semicarbazon, um daraus das Keton in ganz reiner Form für die optischen Untersuchungen zu erhalten. Eine Lösung von 10 g Semicarbazon in Alkohol wurde ½ Stunde lang mit 30 ccm Salzsäure von 5 Proc. zum Sieden erhitzt. Das auf solche Weise erhaltene ganz reine, schwach gelbe Keton zeigte unter 12 mm Druck den Siedep. 193 bis 196°.

Phenylhydrazon. Molekulare Mengen von Keton und Phenylhydrazin wurden ohne Lösungsmittel miteinander vermischt, nach 14 Tagen hatte sich alles in eine steinharte Masse verwandelt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körner drusig verzweigte, schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 120—121°. Das Hydrazon ist sehr unbeständig, nach einigen Tagen fängt es an, sich gelb zu färben, nach 2 Wochen schon ist es in eine harzige Masse verwandelt.

0,1774 g Subst.: 12,9 ccm N_2 (20°, 742 mm).

$C_{21}H_{38}N_2$ Ber. N 8,14 Gef. 8,07.

Dihydro-derivat: *Phenyl-camphan-methyl-keton*,



Eine Lösung von 20 g des Ketons in 400 ccm 50-proc. Alkohol und 250 ccm Essigester mit 40 g Katalysator versetzt, wurde mit Wasserstoff geschüttelt. In 6 Stunden wurden 2 Liter absorbiert; berechnet für 2H 1888 ccm. Nach dem Verjagen des Alkohols und des Essigesters durch Wasserdampf wurde der Rückstand samt dem Nickelkatalysator mit Äther gründlich extrahiert. Das so gewonnene Reduktionsprodukt ging unter 13 mm Druck von 190—194° über und erstarrte sogleich in der Vorlage zu einer weißen, festen Masse und konnte bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden. Der

Digitized by Google

Körper zeigte dann einen Schmelzp. 75—76° und bildete schöne, glänzende Blättchen.

0,2040 g Subst.: 0,6314 g CO_2, 0,1708 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,44	„ 9.37.

Phenylhydrazon. Das durch Vermischen von Keton und Phenylhydrazin erhaltene Hydrazon erstarrte nach dreiwöchentlichem Stehen zu einer kompakten Krystallmasse, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete der Körper hellgelb gefärbte, verzweigte Nadeln vom Schmelzp. 110—111°. Auch diese Substanz zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren.

0,2070 g Subst.: 14,5 ccm N_2 (15°, 751 mm).

$C_{24}H_{30}N_2$	Ber. N 8,09	Gef. 8,06.

Semicarbazon. Das nach dreiwöchentlichem Stehen gebildete Semicarbazon wurde, wie oben beschrieben, gereinigt. Es war in theoretischer Ausbeute ausgefallen und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol von 179—181°.

0,1256 g Subst.: 14,63 ccm N_2 (15°, 750 mm).

$C_{19}H_{27}ON_3$	Ber. N 13,42	Gef. 13,99.

Bei einem Versuch, das ungesättigte Keton durch Kochen mit Alkohol und Zink-Kupfer-Paar zu einem Pinakon zu reduzieren, wurde das hydrierte Keton rein erhalten. Das Semicarbazon zeigte den richtigen Schmelzpunkt (179—181°).

Phenylacetylen-campholketon (IV).

Zu einer Lösung von Phenylacetylen-magnesiumbromid aus 5 g Magnesium, 25 g Bromäthyl, 20 g Phenylacetylen, läßt man in einem geeigneten Dreihals-Kolben unter kräftigem Rühren 30 g Campholsäurechlorid in 150 ccm Äther im Verlauf von 1 Stunde hinzutropfen, während der Kolben durch eine Kältemischung stark gekühlt wird. Man läßt dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, das Additionsprodukt scheidet sich langsam ab. Man fügt zu dem Kolbeninhalt Eis und verdünnte Salzsäure, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt, um unveränderte Campholsäure zurückzugewinnen, mit ziemlich konzentrierter Kalilauge durch. Der nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreite Ätherauszug liefert beim Destillieren unter 10 mm Druck 3 g eines von 40—170° übergehenden Vorlaufs und 20 g Keton vom Siedep. 195—200°. Aus der alkalischen Lösung konnten 2 g Campholsäure ausgefällt werden. Das anfangs flüssige Keton erstarrt allmählich und

Digitized by Google

kann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln erhalten werden, die den Schmelzp. 53—54° zeigen. Sollte das Keton zuerst halogenhaltig sein, so wird es mit etwas Kalilauge auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt.

0,1564 g Subst.: 0,486 g CO_2, 0,1208 g H_2O.

$C_{18}H_{32}O$	Ber. C 85,00	H 8,66
	Gef. „ 84,77	„ 8,64.

Dasselbe Keton kann auch unter Verwendung von Natrium-phenylacetylen dargestellt werden. 9,2 g Campholsäurechlorid in absolutem Äther gelöst, läßt man langsam zu Natrium-phenylacetylen, aus 5 g Phenylacetylen und 1,13 g Natrium in Ätherlösung hergestellt, tropfen. Die Ätherlösung färbt sich rot und kommt zum Sieden. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch 2 Stunden gekocht. Beim Destillieren unter 13 mm Druck ging nach einem ziemlich großen Vorlauf (von 50—80°) das Keton bei 198° über und schmolz nach dem Festwerden bei 53°. Die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten sind aber sehr viel schlechtere als beim Arbeiten mit dem Magnesiumderivat.

Phenylhydrazon. Eine Lösung molekularer Mengen von Keton und Phenylhydrazin in wenig Äthylalkohol wird über Nacht vollständig fest. Das Phenylhydrazon bildet aus Alkohol umkrystallisiert weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

0,1603 g Subst.: 11,4 ccm N_2 (17°, 744 mm).

$C_{24}H_{28}N_2$	Ber. N 8,14	Gef. N 8,10.

Hydrazon. Man erhitzt 2 g Keton mit 0,5 g Hydrazinhydrat 12 Stunden auf 180°, dann wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das beim Reiben sofort erstarrt. Man erhält das Hydrazon nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen, verzweigten Nadeln, welche den Schmelzp. 123—124° zeigen.

0,1077 g Subst.: 8,7 ccm N_2 (18°, 744 mm).

$C_{18}H_{34}N_2$	Ber. N 8,95	Gef. N 9,08.

Anlagerung von Methylalkohol an das Phenylacetylencampholketon. Als das rohe Keton mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt wurde, um es von kleinen Mengen Halogen zu befreien, wurde bei der Aufarbeitung ein dickes, gelbliches Öl gewonnen, das unter 13 mm Druck von 215—217° überdestillierte und nicht fest wurde. Wie die Analyse zeigte, hatte sich hier offenbar ein Molekül Methylalkohol an das ungesättigte Keton angelagert.

0,1424 g Subst.: 0,4167 g CO_2, 0,1152 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_2$	Ber. C 79,72	H 9,09
	Gef. „ 79,83	„ 9,05.

Diese Methoxyverbindung bildet ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 144—145°.

Digitized by Google

Dihydroderivat: Campholstyrylketon. (V).

Die Hydrierung erfolgte analog wie auf S. 196 beschrieben und war für 20 g Keton in 15 Minuten beendigt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging das Dihydroderivat unter 12 mm ohne jeden Vorlauf und merklichen Rückstand von 192—194° über, ein schwach gelb gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Öl.

0,2050 g Subst.: 0,6336 g CO_2, 0,1667 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,28	„ 9,10.

Der Körper verhält sich ganz ähnlich wie die schon früher beschriebenen, vom Camphol sich ableitenden[1]) Ketone, er reagiert nicht mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Tetrahydroderivat: Phenyläthylcampholketon. (VI).

Der Ansatz zur Hydrierung war derselbe wie in dem vorhin gegebenen Beispiel; Dauer 3 Stunden. Das Tetrahydroderivat zeigte nach 3-maligem Durchfraktionieren unter 10 mm Druck den Siedep. 178—181°. Farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl.

0,1320 g Subst.: 0,4056 g CO_2, 0,1203 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,83	„ 10,20.

Bei der Wiederholung der Synthese dieses Ketons nach Rupe und Jäggi (vgl. S. 188 Anm. 2) erzielten wir dadurch, daß wir das Campholsäurechlorid mit dem Phenyläthylmagnesiumbromid noch 24 Stunden kochten, eine sehr viel größere Ausbeute und ein reineres Produkt. Der Siedepunkt war genau der gleiche wie der des durch Hydrierung entstandenen Körpers. Jäggi gibt den Siedep. 182° unter 13 mm Druck an. Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, stimmen die optischen Eigenschaften des synthetischen und des durch Hydrierung dargestellten Körpers soweit überein, daß an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.[2]) Der synthetisch gewonnene Körper wurde analysiert:

0,1770 g Subst.: 0,5441 g CO_2, 0,1579 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,86	„ 9,98.

In analoger Weise ist das Styrylketon V zu VI hydriert worden. Dauer für 14 g 15 Minuten. Das Reduktionsprodukt destilliert ohne Vor-

[1]) Diss. Annalen 428, 166 (1921). Helv. 2, 375 (1919).

[2]) Die Körper 2 und 3 auf der Tabelle auf S. 187.

Digitized by Google

und Nachlauf bei 188—189° unter 13 mm Druck, im Hochvakuum (ca $^1/_{100}$ mm) bei 99—100°. Öl, in der Aufsicht farblos, in der Durchsicht schwach grünlich.

Polarisation $= d\frac{20}{4} = 0{,}9868$, 5 ccm-Röhre.

	C	D	Hg	F	
α	20,14°	25,25°	29,56°	37,58°	
$[\alpha]$	40,82°	51,17°	59,91°	76,34°	
α	3,39°	4,28°	5,00°	6,25°	In 10-proc. Benzollösung
$[\alpha]$	38,19°	48,24°	56,32°	70,41°	$d\frac{20}{4} = 0{,}8877$, 10 ccm-Röhre.

Das Acetylenketon ließ sich nach Clemmensen nicht reduzieren, dagegen leicht, als es mit Alkohol und Zinkkupferpaar gekocht wurde. Das Produkt, mikrokrystalline Drusen, Schmelzp. 133—134°, ist vielleicht das Pinakon.

Anschließend an die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen wurde noch die Einwirkung von *Phenylacetylenmagnesiumbromid* auf *Pulegon*, *Carvon*, *Tetrahydrocarvon* und *Menthon* studiert und es wurden dabei zahlreiche neue Verbindungen gewonnen, doch sind diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Die vorläufigen Resultate finden sich in der Dissertation des einen von uns.[1])

Über optisch aktive Isonitrile und Nitrile.

Optisch aktives Amylisonitril. $C_5H_{11}NC$.

Unser Vorrat von 100 g opt. akt. Amylalkohol (Kahlbaum) besaß die opt. Drehung $(\alpha)_D^{20}$ -5,70°; während das ganz reine von Marckwald[2]) dargestellte Präparat die Drehung -5,90° zeigte, so enthielt demnach unser Alkohol 96,6 Proc. rein opt. act. Amylalkohol.[3])

Zur Gewinnung des Isonitriles benützten wir die alte, aber ganz vorzügliche Methode von Gautier[4]), die wir etwas abänderten. Sie beruht darauf, daß bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Cyansilber eine Doppelverbindung des Isonitrils mit Cyansilber entsteht und diese Doppelbindung wird dann durch Cyankalium so zersetzt, daß sich Kaliumsilbercyanid bildet und freies Isonitril.

---

[1]) Karl Glenz: Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen opt. akt. Substanzen. Diss. Basel 1924.

[2]) B. **34**, 479 (1901). Klages und Sautter: B. **37**, 651 (1904).

[3]) Alle Vorversuche wurden natürlich, um das kostbare Material zu sparen, mit gewöhnlichem Amylalkohol durchgeführt.

[4]) A. ch. (4), 17. A. **146**, 119 (1868). Compt. rend. LXV, 468.

Digitized by Google

In einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt man 15 g Amyljodid[1]) und 25 g Cyansilber (2 Mol) in einem Ölbade vorsichtig auf 150°. Die Masse färbt sich durch und durch gelb und nach ca 15 Minuten bemerkt man den Anfang einer Reaktion. Man hebt den Kolben sofort aus dem Ölbad heraus; die Reaktion verläuft spontan unter Aufschäumen weiter, wenn sie nachläßt, so erreicht man durch vorsichtiges Eintauchen in das Heizbad, daß die Mischung einen homogenen gelb-grünen, ja nicht braun gefärbten, Brei bildet. In ihm ist die Doppelverbindung von Isonitril mit Cyansilber, darauf schwimmen Tropfen von unverändertem Amyljodid. Dieses letztere entfernten wir, freilich unter starken Verlusten durch 30-maliges Auswaschen des ersten Reaktionsproduktes mit Äther. Das von Amyljodid befreite Doppelsalz — Cyansilber-Isonitril — wurde mit einer konzentrierten Lösung von 20 g Cyankalium zusammengebracht, wobei sich unter schwacher Erwärmung das Isonitril als Öl abscheidet und mit Wasserdampf übergetrieben wird. Nach der üblichen Verarbeitung siedet das Amylisonitril im Kolonnenapparat bei 137—138°, 745 mm. Der Körper scheint beständig zu sein, da sein Siedepunkt sich nach 3 Monaten nicht geändert hatte. Die Ausbeute an vollkommen halogenfreiem Produkt betrug 60 Proc. der Theorie.[2]) Durch Verseifung einer Probe von 1,2 g mit 5-proc. Salzsäure wurde die Abwesenheit von normalen Nitril scharf nachgewiesen. Der Abdampfrückstand war frei von Salmiak und wog 1,3 g; 1,31 g Amylaminchlorhydrat war zu erwarten gewesen.

Optisch aktives Amylcyanid. $C_6H_{11}CN$. 45 g Amyljodid in 200 ccm 50-proc. Alkohol gelöst erwärmte man 12 Stunden mit 30 g fein gepulvertem Cyankalium auf dem Wasserbade. Die stark braun gefärbte Lösung wurde in viel Wasser gegossen, ausgeäthert, mit ganz verdünnter Salzsäure (zur Entfernung von kleinen Mengen Isonitril) und dann mit Soda durchgeschüttelt. Das Cyanid zeigte den Siedep. 155—157° unter 735 mm Druck. Ausbeute 16 g.

Optisch aktives Hexylamin.[3]) $C_6H_{13}NH_2$.

In einem mit Rührwerk versehenen Kolben wurde eine Lösung von 11 g Amylcyanid in 100 ccm absolutem Alkohol unter kräftigem Turbinieren allmählich mit 16 g Natrium versetzt, so daß das Metall in feinen Kügelchen herumgeschleudert wurde. Zum Schlusse gab man noch 80 ccm Alkohol hinzu und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde sauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Das rohe Hexylamin-

[1]) Siedep. 146—147°, 748 mm; dargestellt aus 50 g Alkohol, 72 g Jod unter vorsichtigem Eintragen von 5,8 g gelben Phosphors. Ausbeute 87,5 g Jodid.

[2]) Die Analyse des nach demselben Verfahren dargestellten inaktiven Amylisonitrils ist schon von Gautier ausgeführt worden.

[3]) A. W. Hofmann, B. 15, 771 (1882).

Digitized by Google

chlorhydrat wog 13,5 g. Zu dem Salz wurde in einem Destillierkolben sehr konzentrierte Kalilauge zugetropft, gleichzeitig der Kolben auf 150° erwärmt. Die Base destillierte mit etwas Wasser über und wurde durch mehrfach wiederholtes Zufügen von festem Kaliumhydroxyd entwässert. Sie destillierte unter gewöhnlichem Druck von 120—124°. Ausbeute 8 g.

In der Absicht noch ein zweites, wenn möglich cyclisches, opt. akt. Isonitril darzustellen, versuchten wir zunächst ausgehend vom *Camphyljodmethan* dieses mit Cyansilber umzusetzen.

Das noch unbekannte Camphyljodmethan wurde auf folgende Weise gewonnen. 50 g Camphylbrommethan wurden 8 Stunden lang mit einer Lösung von 50 g Kaliumjodid in 500 ccm Alkohol gekocht. Dann wurde vom Kaliumbromid abfiltriert und der Alkohol so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des über Chlorcalcium getrockneten Äthers hinterblieb eine krystallinische Masse (50 g). Zur Reinigung wurde in Alkohol gelöst und Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzugefügt. Das Camphyljodmethan bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 56—57°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Benzin, etwas schwerer in Aceton.

0,1814 g Subst.: 0,1458 g AgJ.

$C_{11}H_{17}OJ$ Ber. J 43,46 Gef. J 43,45.

Indessen blieben alle Versuche, dieses Jodderivat nach der Methode von Gautier mit Cyansilber umzusetzen, vollkommen erfolglos.

Wir entschlossen uns deshalb ein cyclisches, opt. akt. primäres Amin nach der Hofmannschen Reaktion in ein Isonitril zu verwandeln. Merkwürdigerweise versagte die Reaktion vollsändig beim *α-Aminocampher* und beim *Menthylamin*. Sie gelang dagegen beim *Methylcyclohexylamin*.

Zur Gewinnung des *opt. akt. Methylcyclohexanons*-3 aus Pulegon sind verschiedene Verfahren angegeben, von denen uns keines recht befriedigen wollte. Schließlich modifizierten wir alle beschriebenen Verfahren zu einer sehr einfachen Methode. 30 g Pulegon gelöst in 50 ccm Alkohol wurden mit 20 g Schwefelsäure von 30 Proc. 48 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert, der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck wurde ein aus 3,8 g bestehender Vorlauf (Aceton) erhalten, 13 g Methylcyclohexanon vom Siedep. 164—170° und 5,4 g Pulegon. Dieses entspricht einer Ausbeute von 61 Proc. d. Th.[1]). Der Hauptvorteil dieses Verfahrens ist der, daß das Keton

[1]) Diese Ausbeute läßt sich offenbar nicht verbessern, es dürfte hier ein Gleichgewicht sich einstellen, da, wie Wallach (Ann. 300, 268 (1898) gefunden hat, Methylcyclohexanon sich mit Aceton kondensieren läßt.

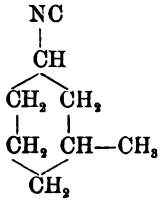
Digitized by Google

sofort in großer Reinheit erhalten wird von der höchsten bisher beobachteten Drehung von $\alpha_D = +12{,}79^0$[1]).

Oxim[2]). Das Oxim wurde in üblicher Weise mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten Hydroxylaminlösung dargestellt. Die Ausbeute an reinem Körper betrug 98 Proc. d. Th.

Methylcylohexylamin. Durch Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol erhielten wir primäres Amin; aus 90 g Oxim 99 g des Chlorhydrates = 94 Proc. d. Th. Daraus konnten 55 g des freien Amines gewonnen werden. Siedep. 150—151° unter 746 mm Druck.

Methylcyclohexyl-isonitril.



Zu einer Lösung von 50 g Kalilauge in 160 ccm Alkohol ließ man eine Lösung von 20 g Base in 40 g Chloroform zutropfen, so daß immer eine lebhafte Reaktion im Gange blieb. (Mehr als die angegebene Menge zu verwenden ist nicht tunlich). Nach dem Versetzen mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mehrfach mit 10-proc. Essigsäure durchgeschüttelt, um die nicht in Reaktion getretene Base zurückzugewinnen. Aus 80 g Amin wurden 45 g Base zurückerhalten. Der Äther wird über Pottasche getrocknet und vermittelst einer 40 cm hohen Kolonne, mit Raschig-ringen gefüllt, abdestilliert. Der Rückstand lieferte beim Destillieren unter 10 mm Druck 9 g eines leicht beweglichen Öles vom Siedep. 67—69°, der sich auch beim wiederholten Destillieren nicht änderte.[3])

---

[1]) Zelinsky fand für ein durch das Oxim gereinigtes Keton $\alpha_D = 11{,}4^0$ (B. 30, 1533 (1897).

[2]) A. 289, 338 (1896).

[3]) Während uns das ekelhaft riechende Amylisonitril keine bemerkenswerten physiologischen Eigenschaften zu besitzen schien, hatten wir den Eindruck, als ob das cyclische Isonitril ein viel stärkeres Gift sei. Es riecht im ersten Augenblicke nicht unangenehm, aromatisch, dann aber wird der Geruch abscheulich. Er veranlaßt Kopfschmerzen, Kratzen im Kehlkopfe und vor allem eine länger dauernde, starke nervöse Depression, die sich durch große Mattigkeit und Abgeschlagenheit kennzeichnet.

Digitized by Google

0,1900 g Subst.: 0,5370 g CO_2, 0,1874 g H_2O; 0,130 g Subst.: 12,85 ccm N_2 (12°, 735 mm).

$C_8H_{13}N$	Ber. C 77,99	H 10,64	N 11,37
	Gef. „ 77,08[1])	„ 11,03	„ 11,12.

Benzylidenderivat des opt. akt. Hexylamins.

Wenn man 10 g Hexylamin mit 10 g Benzaldehyd vermischt, so tritt sofort starke Erwärmung auf und das Gemisch trübt sich infolge Wasserabspaltung. Man erwärmt noch 5 Stunden auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, äthert aus und trocknet über Pottasche. Das Benzylidenhexylamin das in einer Ausbeute von 75 Proc. d. Th. erhalten wurde, siedet unter 13 mm Druck bei 130—132°. Farblose Flüssigkeit, ihr Geruch erinnert an Hexylamin und Benzaldehyd.

0,1330 g Subst.: 0,4022 g CO_2, 0,1206 g H_2O.

$C_{13}H_{19}N$	Ber. C 82,54	H 10,05
	Gef. „ 82,47	„ 10,14.

Diese Schiffsche Base zeichnet sich durch besonders leichte Hydrolisierbarkeit aus. Bei einem Versuche, die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes durch Schütteln mit ganz verdünnter Salzsäure von der nicht in Reaktion eingetretenen Base zu befreien, wurde die Verbindung quantitativ in ihre Komponenten zerlegt.

---

[1]) Schon Nef schreibt in seiner bekannten Abhandlung (A. 270, 276), daß diese Isonitrile wegen ihrer großen Neigung zur Polymerisation nur mit großer Schwierigkeit verbrannt werden können und daß man fast immer zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff erhält. Wir können diese Beobachtung nur bestätigen. Auch beim Verbrennen mit Bleichromat und mit feuchtem Sauerstoff stimmten die Zahlen für Kohlenstoff nur ungenügend.

Digitized by Google

Valenzchemische Untersuchungen.
I. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit der Radikale am Kohlenstoff;

von *Alexander Schönberg.*

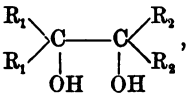
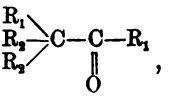
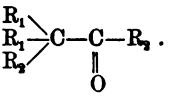
(Nach Versuchen von *R. Abelsdorff, H. Kirchrath, W. Malchow* und *Agnes Rosenbach.*)

(Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.)

[Eingelaufen am 12. Dezember 1923.]

Vor einigen Jahren hat H. Meerwein[1]) unter dem Titel „Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale" eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er die altbekannte Pinakolinumlagerung von einem neuen Gesichtspunkt aus betrachtete.

Ein unsymmetrisches Pinakon (a) liefert entweder unter Wanderung von R_1 das Pinakolin (b) oder unter Wanderung von R_2 das Pinakolin (c)

(a)  , (b)  , (c)  .

Tritt der erste Fall ein, so ist nach Meerwein die Haftfestigkeit von R_2 größer als von R_1; tritt der zweite ein, so ist das Umgekehrte zu folgern.

Die Resultate der nach dieser und anderen Methoden ausgeführten Messungen hat man benutzt, um die organischen Radikale in Haftfestigkeitsreihen zu ordnen.[2]) Die Stellung eines Radikals innerhalb einer Haftfestigkeitsreihe lehrt nur, daß dieses Radikal mehr oder weniger Valenz verbraucht als ein anderes; über die Größe der Haftfestigkeit als solche wird nichts ausgesagt; die bisherigen Methoden ermöglichen es nicht, diese durch Zahlen auszudrücken.

Wir haben eine Methode ausgearbeitet, die dies ermöglicht;

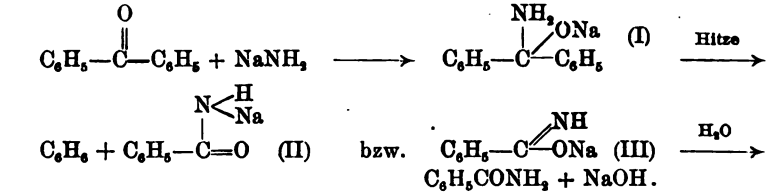
[1]) A. **419**, 121 (1919).

[2]) Eine Übersicht gibt v. Braun, B. **56**, 2165 (1923).

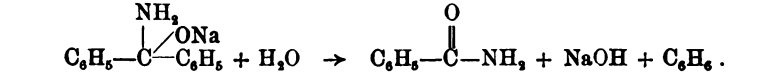
Digitized by Google

es gelingt durch eine sinngemäße Betrachtung einer von Haller[1]) aufgefundenen, aber von ihm wohl nicht richtig gedeuteten Reaktion.

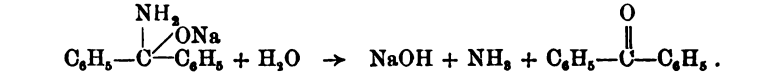
Wird Benzophenon in Benzol oder Toluol mit Natriumamid versetzt und zum Sieden erwärmt, so tritt eine stürmische Reaktion ein; läßt man nach einiger Zeit erkalten, isoliert die feste Phase und zersetzt sie mit Wasser, so erhält man Benzamid. Die Reaktion verläuft nach *unseren* Beobachtungen wie folgt: Benzophenon addiert Natriumamid und bildet das Natriumsalz des Diphenyl-amino-carbinols (I), welches schon von Haller[1]) krystallisiert erhalten wurde; dieses zerfällt in der Hitze in Benzol und das zuerst von Curtius beschriebene Natriumsalz des Benzamids, für welches die Formel (II) oder (III) in Frage kommt. Es ist in Toluol und Benzol unlöslich, isoliert und mit Eiswasser zersetzt liefert es Benzamid. Die Reaktion verläuft quantitativ nach folgendem Schema (Reaktion I):



Die Bildung von Benzamid bei dem oben beschriebenen Prozeß erklärt Haller[1]) anders wie wir: Auch er nimmt an, daß Benzophenon und Natriumamid zum Natriumsalz des Diphenyl-amino-carbinols (I) zusammentreten; er glaubt aber, im Gegensatz zu uns, daß diese Verbindung bei der Siedetemperatur des Toluol beständig sei, jedoch durch Eiswasser in der Kälte so verändert werde, daß eine Zerreißung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung nach folgendem Schema erfolgt (Reaktion Ia):



Diese Ansicht ist unrichtig: das Natriumsalz des Diphenyl-amino-carbinols (I) zerfällt durch Wasser, wie Haller[1]) selbst fand, nach folgender Gleichung:

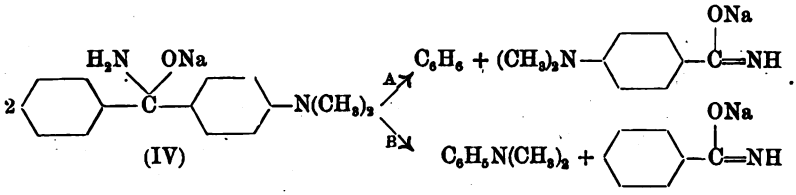


[1]) C. r. **147**, 824; C. **1909**, I, 24. Histor. Bemerkungen zu dieser Reaktion, vgl. v. Braun, Z. Ang. Ch, 419 (1923).

Digitized by Google

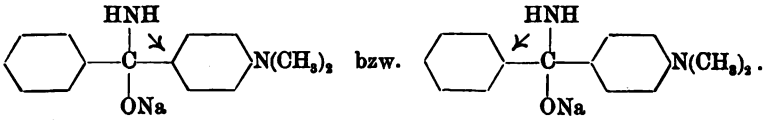
Es ist nicht das Eiswasser, welches das Natriumsalz des Diphenyl-amino-carbinols so zersetzt, daß eine Sprengung einer C—C-Bindung eintritt, sondern das Natriumsalz zerfällt in siedendem Toluol im Sinne der Reaktion I. Es handelt sich also nicht um die hydrolytische Spaltung der C—C-Bindung, sondern um einen thermischen Zerfall, auf welchen weiter unten zurückgekommen wird.

Wird ein *unsymmetrisches* Benzophenonderivat in siedendem Benzol oder Toluol der Einwirkung von Natriumamid unterworfen, so verläuft in vielen Fällen die Reaktion nicht eindeutig. So wird z. B. p-(Dimethyl-amino)-benzophenon derartig gespalten, daß sowohl Benzol und das Natriumsalz des Amids der p-(Dimethyl-amino)-benzoesäure, als auch Dimethylanilin und das Natriumsalz des Amids der Benzoesäure entsteht, wie sich aus folgendem Schema ergibt (Reaktion II):



(IV)

Zur Erklärung dieser Reaktion muß angenommen werden, daß ein am Stickstoff sitzendes Wasserstoffatom der Verbindung (IV) bei einigen Molekülen zum *substituierten*, bei anderen zum *nicht* substituierten Benzolkern springt, wobei Dimethylanilin oder Benzol gebildet werden.



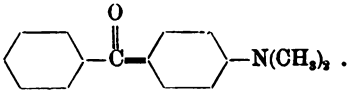
Bei einigen substituierten Benzophenonen läßt sich leicht zeigen, daß die Hallersche Auffassung des Mechanismus der Einwirkung von Natriumamid auf Benzophenone (Reaktion Ia) nicht zutrifft.

Kocht man p-Phenyl-benzophenon in trockenem Toluol mit Natriumamid, filtriert die feste Phase ab und engt das Toluol ein, so krystallisiert Diphenyl aus (aus 6,5 g Keton 1,65 g). Es ist also Sprengung der Kohlenstoffbindung in Abwesenheit von Wasser eingetreten, was mit unserer Formulierung des Mechanismus der

Digitized by Google

Einwirkung von Natriumamid auf Benzophenone (s. Reaktion I) in Einklang steht. Unter den gleichen Bedingungen wurde aus p-(Dimethyl-amino)-benzophenon Dimethylanilin erhalten.

Ein Blick auf die Formeln, die die Umlagerung unsymmetrischer Pinakone in Pinakoline versinnbildlichen (s. o.) und auf die Formeln, durch welche die Einwirkung von Natriumamid auf unsymmetrische Benzophenone dargestellt wird (Reaktion II), lehrt die Verwandtschaft beider Prozesse: bei beiden Reaktionen werden je zwei verschiedene Radikale von dem Kohlenstoffatom, an dem sie haften, abgeschleudert; vergleicht man die Mengen der Radikale, die gewandert sind (in Molen ausgedrückt), so erhält man ein Maß für ihre relative Haftfestigkeit am Kohlenstoff. Nimmt man, um bei dem angeführten Beispiel zu bleiben, an, daß die Phenylgruppe und die p-Dimethyl-amino-phenylgruppe *gleich fest* am Kohlenstoff haften, so müßte man bei der Behandlung mit Natriumamid und darauffolgender Verseifung der Natriumsalze der gebildeten Säureamide, aus 2 Mol p-Dimethyl-amino-benzophenon, wie das Schema der Reaktion II lehrt, 1 Mol Benzoesäure und 1 Mol p-Dimethyl-amino-benzoesäure erhalten. Der Versuch zeigt, daß jedoch *mehr als 1 Mol* p-Dimethyl-amino-benzoesäure entsteht, woraus folgt, daß die Spaltung des p-Dimethyl-amino-benzophenons mehr nach A als nach B erfolgt. Hieraus ergibt sich, daß die Haftfestigkeit der p-Dimethyl-amino-phenylgruppe größer ist als die der Phenylgruppe. Zur Veranschaulichung der Verhältnisse diene folgende „Valenzverteilungsformel“



Auf Grund der nach der „Natriumamidmethode“ erhaltenen Ergebnisse wird die Haftfestigkeit eines Radikals am Kohlenstoff ausgedrückt durch eine Zahl, die uns angibt, wieviel mal fester das Radikal am Kohlenstoff haftet, als die Phenylgruppe.

Findet man z. B., daß das Keton $C_6H_5—\overset{\ddot{O}}{C}—Ar$ im Sinne der Gleichung — entsprechend Reaktion II — derart zerfällt, daß aus 2 Mol $Ar—C(:O)C_6H_5$ $^1/_2$ Mol Benzoesäure und $^3/_2$ Mole der

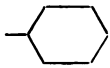
Digitized by Google

Säure Ar.COOH gebildet werden, so ist die Haftfestigkeit des Radikales Ar gleich 3.

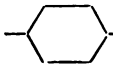
Wenn es gelänge, die Einwirkung von Natriumamid auf Ketone $Ar—CO—C_6H_5$ und die Verseifung der Reaktionsprodukte *so* zu leiten, daß nicht nur die Spaltung und die Verseifung quantitativ verläuft, sondern auch die beiden Säuren, die hierbei entstehen, quantitativ bestimmt werden könnten, so müßte man aus 2 Mol Keton 2 Mol Säure erhalten. Eine derartige quantitative Aufarbeitungsweise ist bisher nicht möglich; wir können daher die Haftfestigkeit eines Radikals nicht durch eine bestimmte Zahl ausdrücken, sondern nur angeben, daß diese zwischen zwei Werten liegt, welche experimentell festgelegt werden können; durch eine Verbesserung der Methode hoffen wir imstande zu sein, die Grenzen noch enger zu ziehen. In der nachstehenden Tabelle bedeuten daher die Zahlen unter den einzelnen Radikalen die Eingrenzungswerte, die der Versuch ergeben hat. Wird bei der Spaltung von 2 Mol des Ketons $Ar—CO—C_6H_5$ M_1 Mol der Säure Ar.COOH gefunden, so folgt daraus, daß die Haftfestigkeit von Ar größer als $\frac{M_1}{2-M_1}$ sein muß. Wurden bei derselben Reaktion M_2 Mole Benzoesäure gefunden, so können bei der Spaltung nicht mehr als $2-M_2$ Mole der Säure Ar.COOH entstanden sein. Daher ist die Haftfestigkeit von Ar kleiner als $\frac{2-M_2}{M_2}$.

Nach der Natriumamidmethode ist die Haftfestigkeit einer Anzahl substituierter Phenyle gemessen worden; eine Übersicht der Resultate sei gegeben:

Haftfestigkeit größer als die der Phenylgruppe, >1:

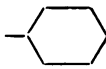


1,12—2,16

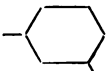


> 1,23

Haftfestigkeit kleiner als die der Phenylgruppe, <1:

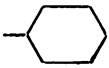


0,18—0,51

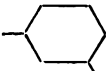


0,05—0,32

$(C_6H_5)_3.C—$
< 0,14



0,18—0,65



0,08—0,38

$(C_6H_5)_2.C(ONa)$
< 0,14

Die Haftfestigkeit der Radikale ist gemessen bei der Temperatur des siedenden Toluols; ob und in welchem Maße sie von der Temperatur abhängig ist, darüber läßt sich vorläufig nichts aussagen.

Digitized by Google

Die Technik der Bestimmung des Valenzverbrauches eines Radikales nach der Natriumamidmethode sei kurz zusammengefaßt. Will man den Valenzverbrauch des Radikales Ar messen, so koche man das in Toluol gelöste Keton $Ar—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$ mit Natriumamid, isoliert nach einiger Zeit die feste Phase, wäscht sie mit Toluol, trocknet und zersetzt sie mit Wasser. In kaltem Wasser ungelöst bleiben die Amide $Ar.CONH_2$ und Benzamid, aus welchem Gemenge man in einigen seltenen Fällen das Amid $Ar—CONH_2$ als solches isolieren und wägen kann; z. B. das Amid der p-Dimethyl-amino-benzoesäure.

Meist jedoch muß man das Amidgemenge verseifen und die Säuren mit Hilfe der Alkalisalzbildung von allem Neutralen abtrennen. Je nach der Natur der neben Benzoesäure entstandenen Säure Ar.COOH wendet man diese oder jene Methode zur quantitativen Ermittelung ihres Anteils an. So für Anissäure die Bestimmung der Methoxylzahl in dem Gemenge; der Gehalt an p-Methylmercaptobenzoesäure wird durch Schwefelbestimmung, der an halogenierten Benzoesäuren durch Halogenbestimmung festgestellt. Unter Umständen, wie beim Gemenge von Benzoesäure mit ihrem Äthoxyderivat, wurde das Verhältnis einfach durch acidimetrische Titration ermittelt.

Auch gemischt-aromatische Ketone lassen sich nach der Natriumamidmethode spalten, so z. B. das Natriumsalz des Phenylbenzoins[1]) $(C_6H_5)_2.C(ONa).CO.C_6H_5$, von dem gemäß dem üblichen Schema als Endprodukte die beiden Säuren Benzoesäure und Benzilsäure zu erwarten sind. Das Experiment ergab, daß aus 2 Mol des Ketons mehr als 1 Mol Benzoesäure entsteht. Hieraus folgt, daß die Haftfestigkeit des Phenyls größer ist als die der Gruppe $(C_6H_5)_2C(ONa)—$.

Es gibt Ketone, die, in Toluol gelöst, durch Natriumamid nicht verändert werden, welche man jedoch durch Alkali verseifen kann; zu diesen Ketonen gehört das Triphenyl-methyl-phenylketon (V). Auch bei diesen Verbindungen ermöglicht eine sinngemäße Betrachtung des Verseifungsvorganges eine Bestimmung der relativen Haftfestigkeit der am Carbonyl haftenden Radikale. Der Verseifungsvorgang des Triphenyl-methyl-phenylketons mit alkoholischem Kali dürfte wie folgt verlaufen: Zuerst wird 1 Mol Ätzkali addiert, und das so gebildete Kaliumsalz des Hydrates des Triphenyl-methyl-phenylketons (VI)

---

[1]) Erhalten durch Kochen von Phenylbenzoin in Toluol mit der berechneten Menge Natrium.

Digitized by Google

zerfällt entweder in das Kaliumsalz der Triphenylessigsäure und Benzol oder in Kaliumbenzoat und Triphenyl-methan.

$$2(C_6H_5)_2.C(=O)-C.C_6H_5\ (V) + 2KOH \longrightarrow$$

$$2(C_6H_5)_2C(OH)-C(OK)-C_6H_5\ (VI) \begin{cases} C_6H_6 + (C_6H_5)_2.COOK \\ (C_6H_5)_2CH + C_6H_5COOK \end{cases}.$$

Der Versuch zeigte, daß aus 2 Molen Keton *mehr* als 1 Mol Kaliumbenzoat entsteht. Hieraus folgt, wie auch die Dissoziation des Hexaphenyl-äthans lehrt, daß die Haftfestigkeit der Phenylgruppe größer ist als die des Triphenyl-methyls, die, wie die Rechnung ergab, kleiner als 0,14 ist.

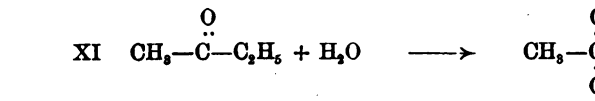
Im Versuchsteil ist die Synthese des bisher unbekannten p-Methyl-mercapto-benzophenons $C_6H_5C:(O)C_6H_4.S.CH_3$-p beschrieben, dessen Spaltung mit Natriumamid in Angriff genommen ist. Es wurden folgende, bisher unbekannte Verbindungen dargestellt: p-Methyl-mercapto-benzoesäure p-CH_3.S.C_6H_4.COOH, p-Methyl-mercapto-benzophenon-phenyl-hydrazon, p, p-Bis-(Dimethyl-mercapto)-benzophenon, p-CH_3.S.C_6H_4—C:(O)—C_6H_4.S.CH_3-p und sein Anil.

Ich bin beschäftigt, die Haftfestigkeit einer weiteren Anzahl organischer Radikale zu messen, so die des Naphthalins, Acenaphthens, Anthracens, Pyridins und Thiophens, sowie einiger aliphatischer Gruppen, z. B. die des tertiären Butyls. Nach der Natriumamidmethode kann der Valenzverbrauch derjenigen Radikale nicht gemessen werden, die mit Natriumamid reagieren, also z. B. der phenolischen.

Auch kann man z. B. durch eine Untersuchung von Methyl-äthyl-keton (XI) nach der Natrium-amidmethode *nicht* feststellen, ob die Methyl- oder die Äthylgruppe fester am Kohlenstoff haftet, da dieses Keton nicht Natriumamid addiert, sondern ein Natriumsalz bildet. Eine sinngemäße Betrachtungsweise der Photohydrolyse des Methyl-äthylketons ermöglicht vielleicht eine Bestimmung der relativen Haftfestigkeit der Methyl- und der Äthylgruppe am Kohlenstoff. Die Photohydrolyse von Methyl-äthyl-keton (XI) dürfte wie folgt verlaufen: 1 Mol Keton addiert

Digitized by Google

1 Mol Wasser und bildet das Hydrat XII, welches entweder in Essigsäure und Äthan oder in Methan- und Propionsäure zerfällt.



Die Photohydrolyse von Methyl-äthylketon liefert, wie Ciamician und Silber[1]) fanden, Äthan und Essigsäure, während Methan und Propionsäure nicht nachweisbar war. Dies weist darauf hin, daß die Haftfestigkeit der Äthylgruppe geringer ist, als die der Methylgruppe. — Zu diesem Ergebnis sind auch Meerwein[2]), Skraup[3]) und v. Auwers[4]) gelangt. Bewiesen wäre die größere Haftfestigkeit der Methylgruppe, wenn es gelänge, durch Photohydrolyse von 2 Mol Methyl-äthyl-keton *mehr* als 1 Mol Essigsäure zu erhalten.

In den folgenden Mitteilungen wird versucht werden, unsere Kenntnis der Haftfestigkeit der Radikale zu vertiefen. Wir hoffen, daß die Natrium-amidmethode, durch die es gelingt, den Valenzverbrauch der Radikale genauer als dies bisher möglich war, zu messen und ihn durch Zahlen auszudrücken, uns der Lösung der Probleme der organischen Valenzchemie näher bringt. Es wird sich zeigen, inwieweit es möglich ist, das chemische Verhalten eines Radikals aus der Größe seines Valenzverbrauches zu *errechnen* und *vorherzusagen.*

Ein Beispiel erläutere die Problemstellung: Eine Anzahl organischer Gruppen werden als „negative" Radikale bezeichnet. Sie sind zerstreut über das ganze Gebiet der organischen Chemie, sind teils aliphatischer, teils aromatischer Natur (z. B. COOH bzw. C_6H_5), teils isocyclisch, teils heterocyclisch (z. B. Thienyl). Es wird untersucht, ob die „negativen" Radikale untereinander einen ähnlichen Valenzverbrauch haben und die Größe ihrer Haftfestigkeit zwischen zwei experimentell bestimmbaren Zahlen liegt und ob man sagen kann, daß „negative" Radikale alle diejenigen Radikale sind, deren Valenzverbrauch zwischen diesen Zahlen liegen.

---

[1]) B. **40**, 2415 (1907).
[2]) A. **419**, 121 (1919).
[3]) B. **55**, 1073 (1922).
[4]) J. p. Ch. **106**, 231 (1923).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1. Bestimmung der Haftfestigkeit des Anisyls.

4 g p-Methoxy-benzophenon[1]) wurden in 15 ccm über Natrium getrockneten Toluols gelöst und 1 g feingepulvertes Natriumamid hinzugefügt.[2]) Als unter Rührung rückfließend gekocht wurde, trat eine stürmische Reaktion ein. Nach $^1/_2$stündigem Kochen ließ man erkalten, um nach mehreren Stunden die feste Phase abzusaugen; sie wurde mit Äther und Toluol nachgewaschen und erst im Dampftrockenschrank, dann im Vakuumexsiccator getrocknet. Die vereinigten Äther und Toluolmengen hinterließen nur Spuren eines Rückstandes.

Der getrocknete Niederschlag wurde mit 10 ccm Wasser zersetzt und mit 50 ccm 2 n-Natronlauge in der Siedehitze verseift, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die alkalische Lösung wurde filtriert, ausgeäthert und alsdann zur Vertreibung des in dem Wasser gelösten Äthers erwärmt. Der Äther selbst hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand.

Die erkaltete alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausgefallene Niederschlag isoliert. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der Ätherrückstand in Soda gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die vereinigten Säuremengen wurden im Vakuumexsiccator getrocknet, dann in siedendem Benzol gelöst, um sie von Anorganischem zu trennen. Die Benzollösung wurde heiß filtriert und das Solvens zuletzt im Vakuum verjagt.

Der Rückstand wog getrocknet 2,25 g; er wurde pulverisiert, sorgfältig gemischt und eine Probe zur Methoxylbestimmung gebracht.

0,2106 g Subst.: 0,2200 g AgJ, Methoxygehalt 13,79 Proc. Daher waren in den 2,25 g Mischsäure 1,521 g Anissäure und 0,729 g Benzoesäure enthalten.

Aus diesen Angaben ergibt sich, daß die Haftfestigkeit des Anisyls zwischen 1,12 und 2,16 liegt.

2. p-(Dimethylamino)phenyl.

Ansatz: 5 g Dimethyl-p-aminobenzophenon[3]), 20 ccm Toluol, 2 g Natriumamid. Kochdauer $1^1/_2$ Stunden. Verarbeitung wie beschrieben.

[1]) Darstellung: B. **23**, 1204 (1890).

[2]) Vgl. Haller, C. r. **147**, 824; C. **1909**, I. 24.

[3]) Das Keton wurde uns von den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning, Höchst a. Main, zur Verfügung gestellt, welchen auch an dieser Stelle gedankt sei.

Digitized by Google

Nach der Zersetzung der Alkaliverbindungen mit Wasser wurde das Gemenge der beiden Amide getrocknet und mit 150 ccm Äther ausgekocht, der das leichter lösliche Benzamid aufnahm. Das ungelöste Amid der p-Dimethylaminobenzoesäure wog, aus Wasser umkrystallisiert, 2,01 g. Außerdem wurde in der üblichen Weise Benzoesäure isoliert.

Da bei der Realisierung der beiden möglichen Spaltungsrichtungen zu gleichen Anteilen aus 5 g Keton nur 1,8224 g p-Dimethylaminobenzamid hätten entstehen können, so ergibt sich, daß die Haftfestigkeit der Dimethyl-p-amino-phenylgruppe größer als 1,23 ist.

3. p-Chlorphenyl. 4 g p-Chlorbenzophenon[1]), 15 ccm Toluol, 1 g Natriumamid. Dauer $1^1/_2$ Stunden. Aufarbeitung wie bei 1. Das schließlich erhaltene Säuregemenge wog 1,95 g.

0,1981 g Subst.: 0,0429 g AgCl. Bei gleicher Spaltungstendenz nach beiden Richtungen waren aus 4 g Keton 1,1273 g Benzoesäure und 1,445 g p-Chlorbenzoesäure zu erwarten, während bei dem Versuch 1,4889 g der ersten und 0,4611 g der zweiten gefunden wurden.

Demnach liegt die Haftfestigkeit des p-Chlorphenyls zwischen 0,1898 und 0,5143.

4. p-Brom-phenyl. 3 g p-Brombenzophenon[2]), 15 ccm Toluol, 1,2 g Natriumamid. Dauer 3 Stunden. Aufarbeitung wie bei 3.

Beim Destillieren der vereinigten Toluolmengen konnte etwas Brombenzol nachgewiesen werden; es hinterblieb ein geringer harziger Rückstand.

Die gesamte Säuremenge betrug 1,2 g.

0,1865 g Subst: 0,0514 g AgBr. Daraus folgt, daß die gesamte Mischsäure aus 0,346 g p-Brombenzoesäure und 0,854 g Benzoesäuren bestand; wären äquimolekulare Mengen der beiden Säuren entstanden, so hätten 3 g Keton nur 0,7015 g Benzoesäure und 1,155 g p-Brombenzoesäure liefern dürfen.

Hieraus ergibt sich, daß die Haftfestigkeit des p-Bromphenyls zwischen 0,1809—0,6581 liegen muß.

5. m-Chlor-phenyl. m-Chlorbenzoylchlorid aus der Säure (40 g) und Thionylchlorid (80 g) dargestellt (36 g), daraus in bekannter Weise m-Chlorbenzophenon.

4 g Keton, 20 ccm Toluol, 1 g Natriumamid. Dauer 90 Minuten. Erhalten 1,84 g Mischsäure.

0,1936 g Subst.: 0,0136 g AgCl, entsprechend 0,1412 g m-Chlorbenzoesäure (neben 1,6988 g Benzoesäure). Für äquimolekulare Mengen aus 4 g Keton berechnet: 1,1273 g Benzoesäure und 1,4452 g m-Chlorbenzoesäure.

Demgemäß liegt die Haftfestigkeit von m-Chlorphenyl zwischen 0,0512 und 0,3272.

---

[1]) B. **39**, 3278 (1906). [2]) A. **264**, 153 (1889).

Digitized by Google

6. m-Brom-phenyl. 1 g m-Brombenzophenon[1]), 10 ccm Toluol, 0,5 g Natriumamid. Dauer 2½ Stunden. Ausbeute an Mischsäure 0,4 g.

0,1520 g Subst.: 0,022 g AgBr, entsprechen 0,06195 g m-Bromsäure (neben 0,33805 g Benzoesäure).

Ber. f. äquivalente Mengen 0,2338 g Benzoesäure und 0,3850 g Bromsäure.

Daraus ergibt sich, daß die Haftfestigkeit des m-Bromphenyls zwischen 0,087 und 0,383 liegt.

Bestimmung der Haftfestigkeit des Triphenylmethyls.

Bei Einwirkung von Natriumamid nach der beschriebenen Methode wurde von 4 g β-Benzpinakolin[2]) (V) 3,9 g unverändert zurückgewonnen. Daher wurden 3,65 g des Ketons zu einer heißen alkoholischen Kalilauge[3]) (10 g KOH in 10 ccm Wasser und 70 g 96-proc. Alkohol) gegeben und unter Rückfluß gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Man fügte zu der siedenden Lösung 160 ccm Wasser und ließ erkalten. Es fiel ein Niederschlag aus, der aus 1,78 g *Triphenylmethan* bestand.

Das Filtrat wurde auf 40 ccm eingeengt und dann, wie oben beschrieben, quantitativ auf Säuren verarbeitet. Erhalten 1,23 g reine Benzoesäure.

Da bei der Realisierung der beiden möglichen Spaltungsrichtungen zu gleichen Anteilen aus 4 g Keton nur 0,701 g Benzoesäure entstehen können, so erweist sich die Haftfestigkeit von $(C_6H_5)_3C$ kleiner wie die von C_6H_5 und zwar ist sie kleiner als 0,1403.

Bestimmung der Haftfestigkeit des Diphenyl-oxymethylnatriums

$$(C_6H_5)_2 . C(ONa) . H$$

Zu 2 g Phenylbenzoin, in 10 ccm Toluol, wurden 0,17 g Natrium, welches unter Toluol zu feinen Blättchen zerdrückt war, in 10 ccm Toluol hinzugegeben. Nachdem man in Stickstoffatmosphäre 75 Minuten rückfließend unter Rührung gekocht hatte, war fast alles metallische Natrium verschwunden, und die Lösung durchsetzt mit einem voluminösen Niederschlag von der Natriumverbindung des Phenylbenzoins. Man gab jetzt 0,5 g Natriumamid hinzu und kochte in Stickstoffatmosphäre 1 Stunde weiter. Nach 24-stündigem

[1]) A. **264**, 170 (1891); m-Brombenzoesäurechlorid wurde aus der Säure und Thionylchlorid bereitet. Siedep. 235—240°. Ausbeute 10 g aus 10 g Säure.

[2]) B. **17**, 911 (1884).

[3]) Vgl. A. Zagumenni, B. **14**, 1402 (1881).

Digitized by Google

Stehen wird abfiltriert und der Niederschlag nach der beschriebenen Behandlung durch 3 g NaOH in 50 ccm Wasser während 4 Stunden verseift.

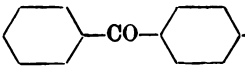
Von der schließlich gewonnenen Mischsäure, 0,74 g, wurden folgende Titrationswerte erhalten:

I. 0,0974 g verbrauchten 7,73 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge.
II. 0,1479 g „ 11,70 ccm $^1/_{10}$ „ „
III. 0,1228 g „ 9,76 ccm $^1/_{10}$ „ „

Molekulargewicht nach I: 126,0
„ „ II: 126,4
„ „ III: 125,8.

Das Molekulargewicht der Benzoesäure ist 122,05 der Benzilsäure 228,10. Es waren also 0,6901 g Benzoesäure entstanden, während bei gleicher Haftfestigkeit der beiden Reste nur 0,3936 g entstehen konnten. Daher ist die Haftfestigkeit der untersuchten Alkoholatgruppe kleiner als 0,1406.

p-Methylmercapto-benzophonon.



In einen Kolben, welcher einen Rückflußkühler trug, wurde 8,9 g Benzoylchlorid, 7,9 g Methylphenylsulfid und 50 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Man fügte nach und nach 8,9 g Aluminiumchlorid hinzu und kühlte den Kolbeninhalt, falls die Reaktion zu stark wurde, von außen mit Eiswasser. Als sie nachließ, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine nennenswerten Mengen Salzsäure mehr entwichen, was nach etwa 45 Minuten der Fall war. Man ließ erkalten, dekantierte den Schwefelkohlenstoff ab, wusch die zurückbleibende feste Masse mehrmals mit trocknem Schwefelkohlenstoff und trocknete sie auf dem Wasserbade. Dann wurde sie durch Eiswasser zersetzt, es bildete sich ein Öl, welches bald in Krystallen erstarrte. Diese wurden aus Äther umkrystallisiert, und so das p-Methylmercapto-benzophenon in einer Ausbeute von 80 Proc. der Theorie in farblosen Prismen vom Schmelzp. 79° erhalten, die in Eisessig leicht löslich sind und sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv rot-gelber Farbe lösen. Das p-Methylmercapto-benzophenon zeichnet sich durch großes Krystallisationsvermögen aus, es bildet mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon.

0,1773 g Subst.: 0,4820 g CO_2, 0,0853 g H_2O; 0,1574 g Subst.: 0,1570 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{12}OS$	Ber. C 73,69	H 5,26	S 14,05
	Gef. „ 74,14	„ 5,35	„ 18,67.

Digitized by Google

Phenylhydrazon. 2 g Keton in 50 ccm absoluten Alkohols versetzte man mit 1,6 g Phenylhydrazin-chlorhydrat und mit einer Auflösung von 0,25 g Natrium in 5 ccm absolutem Alkohol. Man kochte rückfließend 8 Stunden, nach Erkalten und Einengen schieden sich farblose Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Phenylhydrazon schmilzt unscharf bei 90° und ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin leicht löslich.

0,2032 g Subst.: 15,2 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{20}H_{18}N_2S$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,52.

p-Methylmercapto-benzoesäure. $CH_3.S-C_6H_4-COOH$.

7 g p-Methylmercapto-benzophenon in 25 ccm Na-trocknem Toluol wurden mit 3 g Natriumamid 30 Minuten lang wie mehrfach beschrieben umgesetzt. Aus dem nach Verseifung der Amide erhaltenen Säuregemisch wurde die Benzoesäure durch Äther herausgelöst, die zurückbleibende schwefelhaltige Säure wurde aus siedendem Alkohol unter Wasserzusatz bis zur Trübung rein erhalten. Ausbeute 1 g.

Farblose Prismen aus Alkohol. Löslich in Soda, schwer löslich in siedendem Benzol und siedendem Äther, löslicher in heißem Chloroform. Schmelzp. 192°.

0,1719 g Subst.: 0,3592 g CO_2, 0,0791 g H_2O; 0,1429 g Subst.: 0,1930 g $BaSO_4$.

$C_8H_8O_2S$	Ber. C 57,14	H 5,36	S 19,05
	Gef. „ 56,99	„ 5,11	„ 18,55.

4,4'-Bis-(methylmercapto)-benzophenon.

$p.CH_3.S.C_6H_4.\overset{\overset{O}{\|}}{C}.C_6H_4.SCH_3\,p$,

(bearbeitet von W. Malchow[1]).

Ebenso wie Staudinger[2]) aus Anisol und Oxalylchlorid nach Friedel-Crafts Anisil, $p.CH_3.O.C_6H_4-\overset{\overset{\ddot{O}}{\|}}{C}-\overset{\overset{\ddot{O}}{\|}}{C}-C_6H_4.O.CH_3$ erhalten hatte, sollte aus Thioanisol $CH_3.S.C_6H_5$ das entsprechende schwefelhaltige Diketon synthetisiert werden. Statt seiner entstand jedoch, wie dies auch schon in anderen Fällen[3])

[1]) Vgl. Diss. W. Malchow, Berlin, Universität 1923.

[2]) B. 45, 1594 (1912).

[3]) Z. B. von Staudinger und Stockmann, B. 42, 3485 (1909).

Digitized by Google

beobachtet worden ist, ein Monoketon und zwar das in der Überschrift formulierte.

Eine Lösung von 12,4 g Thioanisol und 6,4 g Oxalylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurde durch eine Eiskochsalzmischung von außen gekühlt. Darauf wurden 15 g unter Schwefelkohlenstoff feinst zerriebenes Aluminiumchlorid nach und nach zugesetzt. Unter Braunrotfärbung trat sofort eine lebhafte Reaktion ein. Nach Eintragen der gesamten Menge Aluminiumchlorids und Nachlassen der stürmischen Reaktion wurde das Gemisch noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und dann 1 Stunde im Wasserbade von 35° unter Feuchtigkeitsabschluß erwärmt. Der über dem braunen Reaktionsprodukt befindliche Schwefelkohlenstoff wurde abgegossen, der Rückstand mit Eis zersetzt, vom Gelösten abfiltriert und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Der aus der eingeengten Lösung ausfallende Körper wurde unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er in farblosen, schuppenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 125,5° erhalten wurde, die sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe lösen.

0,1859 g Subst.: 0,4470 g CO_2, 0,0875 g H_2O. — 0,1541 g Subst.: 0,2677 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}OS_2$	Ber. C 65,65	H 5,14	S 23,37
	Gef. „ 65,58	„ 5,39	„ 23,86.

Anil. 2,7 g des Ketons, 1,9 g Anilin und 0,2 g salzsaures Anilin als Katalysator wurden im offenen Kolben $^1/_2$ Stunde auf 140° erhitzt. Zu beachten ist, daß das sich hierbei abscheidende Wasser auch absiedet, da sonst leicht Rückspaltung in die Ausgangsmaterialien eintritt. Die auf 50° erkaltete Schmelze wurde mit 30 ccm absolutem Alkohol versetzt, worauf sie nach vollständigem Erkalten bald zu gelben Krystallen erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Tierkohlezusatz wurde das 4,4'-Bis-(methyl-mercapto)-benzophenon-anil in Gestalt gelber Prismen vom Schmelzp. 135° erhalten. Ausbeute 3 g.

0,1776 g Subst.: 6,1 ccm N (18°, 742 mm); 0,1856 g Subst.: 0,4915 g CO_2, 0,0944 g H_2O.

$C_{21}H_{19}S_2N$	Ber. C 72,23	H 5,49	N 4,02
	Gef. „ 72,22	„ 5,69	„ 3,86.

Durch Kochen mit der 20 fachen Menge 12-proc. Salzsäure wurde das Anil hydrolytisch gespalten.

Digitized by Google

Einige Umsetzungen der Acetobrommaltose;

von *Hans Fischer* und *Fritz Kögl*.

(Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

[Eingelaufen am 13. Dezember 1923.]

Von Emil Fischer und Hans Fischer[1]) wurde durch Einwirkung von Acetylbromid auf Maltose Heptacetyl-brommaltose erhalten, welche nicht zum Krystallisieren zu bringen war, sich aber für eine Reihe von Umsetzungen als geeignet erwies. Die Ausbeute betrug jedoch hierbei niemals mehr wie 30 Proc. an reinem Produkt.

Neuerdings ist diese Acetobrommaltose wieder wichtig geworden durch die schönen Untersuchungen Karrers. Karrer[2]) zeigte, daß durch Einwirkung von Acetylbromid u. a. auf Stärke und Amylosen diese amorphe Acetobrommaltose entsteht. Dieser Befund bildet eine wichtige Stütze der bekannten Anschauungen Karrers über die Konstitution der genannten Kohlehydrate.

Pringsheim[3]) lehnte diesen Punkt der Karrerschen Beweisführung ab: er weist dabei besonders darauf hin, daß aus Acetochlormaltose von E. Fischer und H. Fischer 58 Proc. Heptacetyl-maltose erhalten wurde, während sie ebenso wie Karrer aus der amorphen Acetobrommaltose, einerlei, welcher Herkunft, nur 30 Proc. erhielten.

Wenn wir uns auch den Pringsheimschen Ausführungen nicht anschließen wollen, so schien es doch wünschenswert, die Umsetzungsverhältnisse der Acetobrommaltose einer neuen Untersuchung zu unterziehen und festzustellen, was aus den restierenden 70 Proc. wird. Dies war der Grund, weshalb wir neuerdings die Untersuchung der Acetobrommaltose aufgenommen haben, die wir nach den Angaben von E. Fischer und H. Fischer dargestellt haben.

Von diesen Autoren wurde seinerzeit das mit Ligroin umgelöste Produkt der Analyse unterzogen, beim Verarbeiten wurde jedoch immer das Rohprodukt verwendet. Es schien uns des-

[1]) B. **43**, 2521 (1910). [2]) Helv. **4**, 169, 263, 678 (1921).
[3]) B. **55**, 1437 (1922).

Digitized by Google

halb besonders wichtig, das letztere selbst zu untersuchen, da ja beim Umlösen mit Ligroin leicht sekundäre Prozesse eintreten konnten. Hierfür spricht auch die damals ausgeführte Analyse, welche im Kohlenstoff ein Plus von 1,3 Proc., im Wasserstoff ein Plus von 0,5 Proc. gegenüber der Theorie ergeben hatte. In der Tat stimmen die Analysenzahlen des Rohproduktes recht gut auf Acetobrommaltose. Es war nun sehr interessant festzustellen, ob auch die spezifische Drehung, welche seinerzeit nicht bestimmt wurde, bei Präparaten verschiedener Darstellungsart einen konstanten Wert ergeben würde. Dies ist tatsächlich der Fall. Die spezifische Drehung wurde in Chloroform konstant bei rund $+171{,}5^0$ gefunden. Bemerkenswerterweise zeigte auch ein 7 Monate altes Präparat noch dieselbe Drehung.

Die Resultate sprechen also in weitgehendem Maße für Einheitlichkeit der Acetobrommaltose so wie sie nach unserem Verfahren entsteht. Arbeitet man nach Karrer, so zeigt sich sowohl bei der Elementaranalyse wie bei der Drehung eine nicht unbeträchtliche Abweichung. Karrer läßt bei der Darstellung Maltose und Acetylbromid 24 Stunden bei 0^0 stehen. Hierbei scheinen nach den Analysen, welche eine Bromanreicherung und ein Defizit an Kohlenstoff ergaben, noch sekundäre Prozesse einzutreten. Übrigens geht die Maltose bei 0^0 schon in 4 bis 5 Stunden in Lösung und wenn man nach dieser Zeit den Prozeß unterbricht, so erhält man eine Acetobrommaltose von fast derselben spezifischen Drehung wie bei unserem Verfahren. Die Schlußfolgerungen Karrers erfahren natürlich durch diese Feststellungen keine Änderung.

Wir studierten dann von neuem die Umsetzung der Acetobrommaltose zur Heptacyl-maltose. Wird die heiße Eisessiglösung der Acetobrommaltose mit siedendem Wasser versetzt, welches zweckentsprechend so viel Natriumacetat enthält, daß die Lösung durch den abgespaltenen Bromwasserstoff nicht kongosauer wird, so krystallisiert nach dem Erkalten relativ sehr reine Heptacetyl-maltose in einer Ausbeute von 61 Proc. der Theorie aus. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere 10 Proc. eines weniger reinen Präparates isoliert. Diese Versuche sprechen weiterhin für die Einheitlichkeit der Acetobrommaltose und beweisen, daß in der Acetobrommaltose in der Tat der Hauptsache nach dieser Körper vorliegt. Die spezifische Drehung der auf diesem

Digitized by Google

Wege erhaltenen Heptacetyl-maltose war nicht unbeträchtlich höher als die der früher erhaltenen Produkte und ergab ungefähr die gleichen Werte, wie sie Karrer[1]) beobachtet hat.

Weiter wurde Acetobrommaltose mit Benzylalkohol und Silbercarbonat in der üblichen Weise umgesetzt und so das schön krystallisierte Heptacetylbenzyl-maltosid erhalten, das bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak das ebenfalls, wenn auch mit einiger Mühe, schön krystallisierende Benzyl-maltosid gibt. Die Krystallisation des letzteren erfolgt, wenn man im Besitz von Impfkrystallen ist, sofort; die ersten Krystalle erhielten wir aber erst nach 6-monatelangem Stehen.

In der gleichen Weise wurde das Heptacetyl-äthylmaltosid erhalten, das schon Förg[2]) beschrieben hat. Ob unser Körper mit dem von Förg identisch ist, läßt sich ohne direkten Vergleich schwer entscheiden; die Analysen von Förg ergaben im Wasserstoff ein nicht unbeträchtliches Defizit, ebenso bei der Äthoxylbestimmung. Die spezifische Drehung seines Präparates ist nicht angegeben. Das freie Äthylmaltosid hat Förg nicht dargestellt. Unser durch Verseifung erhaltenes Präparat war nach einjährigem Stehen noch nicht krystallisiert. Es wurde nun etwa 12 mal mit siedendem Essigester verrieben. Nach weiteren 14 Tagen begann langsame Krystallisation.

Durch Umsetzung der Acetobrommaltose mit Methylalkohol erhielten wir ebenso das Heptacetyl-methyl-maltosid, welches in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit dem von E. Fischer und Armstrong[3]) aus Acetochlor-maltose und von Königs und Knorr[4]) aus Acetonitro-maltose dargestellten identisch war.

Schließlich wurde versucht, auch das Hexacetyl-maltal zu erhalten. Diese Umsetzung gelang ebenfalls, wenn auch mit relativ schlechter Ausbeute nach den Angaben von Emil Fischer und seinen Mitarbeitern Zach[5]) und Pfähler.[6]) Das Hexacetyl-maltal krystallisiert gut; die Gewinnung der ersten Krystalle bereitete aber auch hier einige Schwierigkeiten, während bei späteren Ansätzen immer spontane Krystallisation erfolgte.

Als die Untersuchung in diesem Stadium war, erschien eine Arbeit von M. Bergmann[7]), in welcher er eine weitere Bearbeitung der glucal-

[1]) Helv. 4, 169 (1921). [2]) M. 23, 49 (1902). [3]) B. 35, 840 (1902).
[4]) B. 34, 4343 (1901).
[5]) Sitzungsber. d. k. Pr. Ak. d. W. 16, 311 (1913).
[6]) B. 47, 196 (1914). [7]) B. 56, 1054 (1923).

Digitized by Google

ähnlichen Zuckerderivate in Aussicht stellte. Wir haben gemäß Verabredung mit Herrn Bergmann die Veröffentlichung seiner Ergebnisse[1]) abgewartet, aus der wir entnehmen, daß er nicht das krystallisierte Hexacetylmaltal, sondern nur ein Umsetzungsprodukt des amorphen oder sirupösen Rohprodukts erhalten hat: Durch Verkochen desselben mit Wasser bekam Bergmann „Pentacetylmaltal-hydrat" vom Schmelzp. 173—174°, welches durch Acetylierung in ein Hexacetat übergeführt wurde. Nach unseren eigenen Versuchen gibt Hexacetylmaltal beim Kochen mit Wasser einen krystallisierten Körper vom Schmelzp. 123°, der durch Abspaltung einer Acetylgruppe entsteht. Diese Beobachtung steht vollständig in Übereinstimmung mit dem Befund von E. Fischer[2]) beim Triacetylglucal und auch dem von Bergmann[1]) beim Hexacetyl-lactal. Nach den angeführten Analysen und Schmelzpunkten kann kaum ein Zweifel bestehen, daß Herr Bergmann bei der Verkochung seines rohen Hexacetyl-maltals Heptacetyl-maltose isolierte, welche er dann durch Acetylierung in Octacetyl-maltose übergeführt hat.

Mit Brief vom 1. Dezember v. J. teilte Herr Bergmann mit, daß die in seiner Annalen-Notiz beschriebenen Verbindungen „nicht ganz einwandfrei" waren, er habe sie aber jetzt rein in den Händen; seine Versuche seien wieder aufgenommen und es wäre ihm am angenehmsten, wenn wir unsere Versuche veröffentlichen würden, da wir uns dann am wenigsten stören würden. Angesichts dieser Sachlage sind wir genötigt, unsere, wenn auch unvollständigen Resultate zu veröffentlichen.

Versuche.

Acetobrom-maltose.

Acetobrom-maltose wurde nach der Angabe von E. Fischer und H. Fischer[3]) aus Maltose und Acetylbromid dargestellt. Reaktionsdauer 20—40 Minuten. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum eingedampft und das entstehende amorphe blasige Produkt zur Analyse gebracht und bei verschiedenen Darstellungen die spezifische Drehung und zwar in Chloroformlösung bestimmt.

0,1132 g Subst.: 0,1854 g CO_2, 0,0537 g H_2O. — 0,1340 g Subst.: 0,2204 g CO_2, 0,0625 g H_2O. — 0,1865 g Subst.: 0,0478 g AgBr.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699,2)	Ber. C 44,62,	H 5,05	Br 11,43
	Gef. „ 44,87, 44,68	„ 5,23, 5,30	„ 10,91.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{10{,}18^0 \cdot 31{,}9975}{1 \cdot 1{,}2933 \cdot 1{,}4672} = +\,171{,}66^0,$$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{11{,}14^0 \cdot 31{,}9975}{1 \cdot 1{,}2109 \cdot 1{,}439} = +\,171{,}50^0,$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{7{,}45^0 \cdot 27{,}0962}{1 \cdot 0{,}8065 \cdot 1{,}4632} = +\,171{,}07^0.$$

[1]) A. **434**, 109 (1923). [2]) B. **47**, 201 (1914).
[3]) B. **43**, 2523 (1910).

Digitized by Google

Ein über Phosphorpentoxyd und Natronkalk aufbewahrtes Präparat wurde nach 7 Monaten untersucht:

$$[\alpha]_D^{15,5} = \frac{10,\ 386^0 \cdot 17,2240}{1 \cdot 0,7151 \cdot 1,4587} = +\ 171,5^0.$$

Bei einem folgenden Versuch wurden 2 g Maltose mit 20 g Acetylbromid bei 0° aufbewahrt. Nach 5 Stunden (es war vollständige Lösung eingetreten) wurde aufgearbeitet. Die spezifische Drehung dieses Produktes in Chloroform war

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{13,933^0 \cdot 17,1810}{1 \cdot 0,9623 \cdot 1,462} = +\ 170,39^0.$$

Ließ man jedoch nach Karrer[1]) 2 g Maltose und 20 g Acetylbromid in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben 24 Stunden bei 0° stehen, so ergaben sich, besonders bei den Analysen, beträchtliche Abweichungen.

0,1028 g Subst.: 0,1605 g CO_2, 0,0458 g H_2O. — 0,1067 g Subst.: 0,1672 g CO_2, 0,0463 g H_2O. — 0,1074 g Subst.: 0,0399 g AgBr.

$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699,2)	Ber. C 44,62	H 5,05	Br 11,43
	Gef. „ 42,59, 42,75	„ 4,99, 4,86	„ 15,81.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden ähnliche Zahlen erhalten:

0,1171 g Subst.: 0,1829 g CO_2, 0,0522 g H_2O.

Gef. C 42,61 H 4,99.

Die spezifische Drehung in Chloroform ergab:

$$[\alpha]_D^{13} = \frac{14,524^0 \cdot 17,5531}{1 \cdot 0,9929 \cdot 1,4600} = +\ 175,86^0.$$

Beim 2. Versuch:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{16,313 \cdot 16,230}{1 \cdot 1,0145 \cdot 1,4573} = +\ 179,08^0.$$

Neue Darstellung der Heptacetyl-maltose.

1 g Acetobrom-maltose wurde in 2 ccm heißem Eisessig gelöst und unter Schütteln mit 5 ccm siedender Natriumacetatlösung versetzt, welche 0,2 g Natriumacetat enthielt. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit von einem Krystallbrei erfüllt (mikroskopisch feine Nädelchen). Das Produkt ist nach gründlichem Auswaschen mit Wasser schon sehr rein: Schmelzp. 175—176°. Ausbeute aus 5 g Acetobrom-maltose 2,78 g = 61 Proc. der Theorie. Aus den Mutterlaugen können noch 10 Proc. eines weniger reinen Produktes isoliert werden. Die Hauptmenge wurde aus Alkohol umkrystallisiert:

1. Krystallisation 1,56 g = 34 Proc. d. Th. Schmelzp. 177—178°.
2. „ 0,54 g = 10 Proc. d. Th. Schmelzp. 176°.

[1]) Helv. **4**, 693 (1921).

Digitized by Google

Die spezifische Drehung des bei 100° konstant getrockneten Produktes wurde in Acetylentetrachlorid bestimmt. Sie war nach 12 Minuten

$$[\alpha]_D^{\frac{1}{4}} = \frac{8{,}183^\circ \cdot 19{,}4122}{1 \cdot 1{,}1818 \cdot 1{,}5827} = +\,84{,}92^\circ.$$

Nach 1 Stunde $[\alpha]_D^{\frac{1}{5}} = +\,98{,}78^\circ$,
„ 14 Stunden $[\alpha]_D^{\frac{1}{3}} = +\,101{,}84^\circ$,
„ 23 „ $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}} = +\,102{,}38^\circ$,
„ 48 „ $[\alpha]_D^{\frac{1}{0}} = +\,103{,}01^\circ$; weiterhin unverändert.

1 g nach der Angabe von Karrer hergestellte Acetobrommaltose gab bei der Verseifung nach obiger Vorschrift eine 1. Krystallisation von 0,27 g Heptacetyl-maltose = 29,6 Proc. d. Th. (Schmelzp. 174—175°).

Heptacetyl-maltose bildet sich übrigens auch bei der Selbstzersetzung der Acetobrom-maltose, wenn man deren Chloroformlösung an der Luft eindunsten und einige Zeit stehen läßt.

Heptacetylbenzylmaltosid.

16 g amorphe Acetobrommaltose wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst, 29,6 g Benzylalkohol hinzugefügt und mit 7,6 g trocknem Silbercarbonat mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis eine filirierte Probe nahezu halogenfrei ist. Man filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter und zieht den Silberrückstand in der Röhre mit Chloroform aus. Die vereinigten Lösungen werden dann mit Wasserdampf destilliert, bis der überschüssige Benzylalkohol vertrieben ist. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Reaktionsproduktes krystallinisch ab; die Hauptmenge bildet einen alsbald erstarrenden Sirup, welcher beim Anreiben mit heißem Alkohol ebenfalls krystallisiert erhalten wird. Zur Umkrystallisation wird die heiße alkoholische Lösung bis zur Trübung mit siedendem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheiden sich lange farblose Prismen ab, die zu Sternen gruppiert sind. Die Ausbeute an reinem Körper beträgt etwa $^1/_3$ der theoretischen.

Zur Analyse wurde ein dreimal umkrystallisiertes Präparat verwendet, das bei Zimmertemperatur im Vakuum über P_2O_5 getrocknet war.

0,0974 g Subst.: 0,1941 g CO_2, 0,0545 g H_2O. — 0,1022 g Subst. 0,2042 g CO_2, 0,0545 g H_2O.

$C_{33}H_{42}O_{18}$ (726,34)	Ber.	C 54,52	H 5,83
	Gef.	„ 54,37, 54,51	„ 6,26, 5,96

Digitized by Google

Das Heptacetylbenzylmaltosid schmilzt bei 125° nach vorherigem Sintern. Alkalische Kupferlösung wird beim Aufkochen nicht reduziert. In Essigester, Benzol, Chloroform, Aceton ist es leicht löslich, schwerer in Äther und kaltem Alkohol.

Die spezifische Drehung wurde in Acetylentetrachlorid bestimmt.

$$[\alpha]_D^{16,5} = \frac{1{,}50^\circ \cdot 5{,}1141}{0{,}5 \cdot 0{,}3533 \cdot 1{,}5711} = +\,27{,}64^\circ,$$

$$[\alpha]_D^{16,5} = \frac{1{,}63^\circ \cdot 5{,}7905}{0{,}5 \cdot 0{,}4335 \cdot 1{,}5687} = +\,27{,}76^\circ.$$

Benzylmaltosid.

2 g Heptacetyl-benzyl-maltosid wurden in 80 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt. Nach 24 Stunden wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Der erhaltene Sirup wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Essigester bis zur Trübung versetzt. Nach 6 Monaten errstarrte die ganze Menge krystallinisch. Benzylmaltosid ist in Wasser Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, sehr schwer löslich in absolutem Äther, Chloroform, Aceton und Petroläther; auch in Essigester löst es sich ziemlich wenig. Wird es mit diesem in der Röhre extrahiert, so fällt es aus konzentrierten Lösungen leicht sirupös aus; aus verdünnten Lösungen scheiden sich beim Stehen sternförmig gruppierte Nadeln ab die an der Gefäßwand haften. Besser eignet sich zur Reinigung Umkrystallisation aus Methylalkohol-Essigester. Die so gewonnene Substanz ist im Gegensatz zum Menthol-maltosid krystallwasserfrei und schmilzt bei 147—148°. Sie besitzt Lösungsvermögen für Kupfer, jedoch scheidet diese Lösung beim Kochen kein Kupferoxydul ab. Benzyl-maltosid schmeckt bitter süßlich mit intensiv bitterem Nachgeschmack; letzterer ist offensichtlich durch Spaltung bedingt. Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisierte Substanz bei der Temperatur des Acetondampfes konstant getrocknet.

5,008 mg Subst.: 9,598 mg CO_2, 3,104 mg H_2O. — 4,161 mg Subst.: 8,011 mg CO_2 2,645 mg H_2O.

$C_{19}H_{38}O_{11}$ (432,22)	Ber. C 52,75	H 6,53	
	Gef. „ 52,29, 52,52	„ 6,93	7,11

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung wurde die aus Methylalkohol-Essigester umkrystallisierte Substanz in Wasser gelöst:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{2{,}337^\circ \cdot 10{,}9417}{1 \cdot 0{,}5313 \cdot 1{,}0103} = +\,47{,}64^\circ.$$

Digitized by Google

Heptacetyl-äthyl-maltosid.

15 g Acetobrom-maltose wurden in 94 ccm absolutem Äther gelöst und mit 7,1 g trocknem Silbercarbonat und 24 g Äthylalkohol versetzt. Nach mehrstündigem Schütteln war eine filtrierte Probe fast halogenfrei. Es wurde nun Chloroform zugesetzt und filtriert. Nach dem Abdampfen und Einengen hinterblieb eine feste krystallinische Masse. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzp. 132° (Förg 121—123°); bei nochmaligem Umkrystallisieren unverändert. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt war 5,1 g, das sind 38 Proc. d. Th. Aus den Mutterlaugen wurden hier wie auch beim Heptacetyl-benzyl-maltosid geringe Mengen Heptacetylmaltose isoliert.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in Prismen, welche mitunter büschelig vereinigt sind. Löslichkeit und Eigenschaften sind ähnlich jenen des Heptacetyl-benzyl-maltosids.

Zur Elementaranalyse wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd konstant getrocknet; bei 100° verlor die Substanz kaum an Gewicht. Sie ist schwer zu verbrennen und gibt leicht ein Defizit im Kohlenstoff. Von mehreren Analysen führen wir die folgenden an.

0,1038 g Subst.: 0,1909 g CO_2, 0,0578 g H_2O. — 0,1108 g Subst.: 0,2050 g CO_2 0,0615 g H_2O.

$C_{28}H_{40}O_{18}$ (664,3)	Ber.	C 50,58	H 6,07
	Gef.	„ 50,18, 50,48	„ 6,23, 6,21

Die spezifische Drehung wurde in Acetylentetrachlorid ausgeführt:

$$[\alpha]_D^{14} = \frac{2{,}875^0 \cdot 15{,}9066}{1 \cdot 0{,}5905 \cdot 1{,}5827} = +\,48{,}93^0.$$

Äthylmaltosid.

2 g Heptacetyl-äthylmaltosid wurden in der üblichen Weise mit methylalkoholischem Ammoniak verseift. Der erhaltene Sirup war nach einem Jahr noch nicht krystallisiert. Er wurde nun etwa 12 mal mit siedendem Essigester ausgezogen. Nach weiteren 14 Tagen begann langsame Krystallisation. Es wurde aus Methylalkohol–Essigester umkrystallisiert und bei 100° konstant getrocknet.

$$[\alpha]_D^{16,5} = \frac{2{,}85^0 \cdot 2{,}4436}{0{,}5 \cdot 0{,}1720 \cdot 1{,}0222} = 79{,}22^0 \text{ (in Wasser.)}$$

5,554 mg Subst.: 9,133 mg CO_2, 3,618 mg H_2O. — 6,459 mg Subst.: 10,645 mg CO_2, 4,193 mg H_2O.

$C_{14}H_{26}O_{11}$ (370,21)	Ber.	C 45,38	H 7,08
	Gef.	„ 44,84, 44,96	„ 7,30, 7,20

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt des zweimal umkrystallisierten Produktes liegt bei 168—169°. Die Löslichkeit ist ähnlich jener des Benzylmaltosids. Der Geschmack ist im ersten Augenblick süß, dann indifferent. Alkalische Kupferlösung wird nicht reduziert, auch nicht beim Kochen.

Heptacetyl-methyl-maltosid.

Heptacetyl-methyl-maltosid wurde wie das Äthylhomologe dargestellt und aufgearbeitet. Aus 15 g Acetobrom-maltose wurden 5,9 g eines zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Produktes erhalten (Schmelzp. 129°), das sind 45 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 130—131° (Koenigs und Knorr 128—129°; E. Fischer und Armstrong 125—126°) und bei 80° konstant getrocknet.

0,1017 g Subst.: 0,1858 g CO_2, 0,0548 g H_2O.

$C_{27}H_{38}O_{18}$ (650,3)	Ber.	C 49,85	H 5,85
	Gef.	„ 49,84	„ 6,03.

Hexacetyl-maltal.

12 g amorphe Acetobrom-maltose wurden mit 120 ccm stark gekühlter 50-proc. Essigsäure übergossen und mit 24 g Zinkstaub versetzt. In einer mit Kühlmantel versehenen Flasche wird bei einer konstanten Temperatur von 10° 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das Filtrat vom Zinkrückstand wird bei etwa 30° im Vakuum bis zur Abscheidung von Zinksalzen eingeengt und ausgeäthert. Das Abdampfen läßt sich umgehen, wenn man stark mit Wasser verdünnt und wiederholt mit Chloroform ausschüttelt. Die Äther- bzw. Chloroformlösung wird nach dem üblichen Waschen mit Bicarbonatlösung und Wasser und kurzem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum abgedampft. Man erhält 7,5 g eines blasigen Rückstands, welcher im Schälchen wiederholt mit Alkohol angerieben wird. Nach einigen Wochen war der farblose Sirup plötzlich krystallinisch erstarrt. Später krystallisiert der Körper aus Alkohol sehr leicht in farblosen derben Prismen. Die Ausbeute war schwankend und betrug weniger als $^1/_3$ d. Th. Vermutlich wird sie sich durch Zusatz von etwas Platinchlorid erhöhen lassen, wie dies M. Bergmann[1]) beim Hexacetyl-lactal angibt.

Hexacetyl-maltal schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 134°. Es ist in Chloroform, Aceton, Essigester leicht löslich, schwerer in Acetylentetra-

[1]) A. 314, 86 (1923).

Digitized by Google

chlorid. In Methyl- und Äthylalkohol löst es sich in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer. Es reduziert alkalische Kupferlösung beim Aufkochen nicht.

Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 60° konstant getrocknet.

0,1068 g Subst.: 0,2008 g CO_2 und 0,0552 g H_2O. — 0,1026 g Subst.: 0,1931 g CO_2 „ 0,0522 g H_2O.

$C_{24}H_{32}O_{15}$ (560,26) Ber. C 51,40 H 5,76
Gef. „ 51,29, 51,33 „ 5,78, 5,69

Die spezifische Drehung wurde an einem zweimal umkrystallisierten Produkt in Acetylentetrachlorid bestimmt:

$$[\alpha]_D^{16,5} = \frac{3,425^0 \cdot 15,9707}{1 \cdot 0,5400 \cdot 1,5791} = + 64,15^0$$

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{1,637^0 \cdot 10,4349}{0,5 \cdot 0,3380 \cdot 1,5704} = + 64,36^0.$$

Die Lösung der letzten Bestimmung wurde nach 14 Tagen kurz vor Abgang der Arbeit noch einmal untersucht. Dabei wurde eine Erhöhung der Drehung beobachtet. Ob hierbei eine Umwandlung des Hexacetylmaltals stattgefunden hat, wurde nicht mehr untersucht.

Bromaddition. 0,5143 g Hexacetyl-maltal wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und wie üblich eine Lösung von Brom in Chloroform in geringem Überschuß zugegeben. Nach 15 Minuten wurde das unverbrauchte Brom jodometrisch zurücktitriert.

Ber.: Br 0,1467 g; Gef.: 0,1447 g.

Verkochen mit Wasser. 1,0998 g Hexacetyl-maltal wurden mit 20 ccm Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht; hierbei geht es bald in Lösung; beim Abkühlen scheidet es sich ölig ab. Die abgespaltene Essigsäure wurde mit $^n/_{10}$-Natronlauge titriert.

Ber.: Essigsäure 0,1178 g Gef.: 0,1203 g.

Das abgeschiedene Öl krystallisiert beim Neutralisieren oder spätestens beim Stehen über Nacht in feinen Nadeln, die zu kugeligen Gebilden vereinigt sind. Schmelzpunkt des Rohprodukts nach vorherigem Sintern 115°; nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser Schmelzp. 123°, nach Sintern ab 118°. Zur Mikroanalyse nach Pregl wurde bei 60° konstant getrocknet.

6,525 mg Subst.: 12,242 mg CO_2 und 3,552 mg H_2O.

$C_{22}H_{30}O_{14}$ (518,24) Ber. C 50,94 H 5,83
Gef. „ 51,18 „ 6,10.

Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung wurde ein Körper erhalten, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 113—114° schmolz.

Beide Körper wurden nicht mehr genauer untersucht.

(Geschlossen am 1. März 1924.)

Digitized by Google

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. VII;

von *Heinrich Wieland.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 10. Dezember 1923.)

Inhalt.

1. Die katalytische Spaltung und Oxydation von Ketosäuren . . . 229
2. Zur Reaktionsweise des Hydroperoxyds 241
3. Über die Spaltung des Di-oxyäthylperoxyds durch Alkalien . . . 259

1. Die katalytische Spaltung und Oxydation von Ketosäuren;

von *Heinrich Wieland* und *August Wingler.*

Der oxydative Abbau der Kohlehydrate im Gewebe, für den die Arbeiten zahlreicher Autoren, in letzter Zeit namentlich die von Embden und seinen Schülern die Vorstufe der Milchsäure sehr nahe gerückt haben, nimmt aller Wahrscheinlichkeit nach seinen Verlauf über die Stufe der einfachsten aliphatischen Ketosäure, der Brenztraubensäure. Die Bernsteinsäure, die wir mit ziemlicher Sicherheit ebenfalls als Zwischenglied biologischer Abbaureaktionen aufzufassen haben, geht über Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxalessigsäure wahrscheinlich ebenfalls in Brenztraubensäure über. Ob die Bernsteinsäure ihren Ursprung aus den höheren Fettsäuren herleitet, ob sie allein aus der Glutaminsäure entsteht[1]), oder ob beide Möglichkeiten im Stoffwechsel verwirklicht werden, steht nicht fest.

Es besteht weiter die wohl begründete Vermutung, daß die Reaktion der Desamidierung das Alanin zu Brenztraubensäure umwandelt, und es kann kaum zweifelhaft sein, daß auch ein anderer Eiweißbestandteil, die Asparaginsäure, auf dem Weg über die Oxalessigsäure das gleiche Ziel erreicht.

Die zentrale Stellung der Brenztraubensäure im biologischen Abbau dürfte dadurch hinreichend gekennzeichnet sein.

Der Verlauf ihres weiteren Abbaus ist, zuerst für die pflanzliche Zelle, durch das durchgreifende Studium der Hefe-

[1]) Neuberg, Bio. Z. 71, 226 (1915); 91, 131 (1918).

Digitized by Google

gärung von Neuberg aufgeklärt worden, nämlich ihre hydrolytische Spaltung durch das Ferment Carboxylase in Acetaldehyd und Kohlensäure:

$$CH_3.CO.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_3.C(O)H + H_2CO_3.$$

Die Wirkung des gleichen Ferments wurde später auch im tierischen Gewebe als wahrscheinlich festgestellt.[1])

Es liegen, wie es scheint, noch keine Versuche vor, das Wesen der Carboxylase-Wirkung getrennt vom Ferment zu ergründen, und daher sind wir mit der vorliegenden Arbeit fürs erste der Absicht nachgegangen, zu sehen, wie die für das ganze Gebiet der Katalyse so nützlichen Modellkatalysatoren Palladiumschwarz und Kohle sich gegenüber Ketosäuren verhalten.

Ferner hat es uns interessiert, im engen Zusammenhang damit den Vorgang der Autoxydation an den Ketosäuren zu studieren. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß wenigstens in der tierischen Zelle nicht allein die Spaltung in CO_2 und Acetaldehyd den Weg des Abbaus der Brenztraubensäure bestimmt, sondern daß diese wichtigste Ketosäure auch der direkten Oxydation anheimfällt. Die Carboxylase-Wirkung haben wir nämlich an unseren Versuchsobjekten: Froschmuskulatur und Lebergewebe, nur sehr schwach ausgeprägt gefunden, wofür freilich die Labilität des Enzyms post mortem auch als Ursache herangezogen werden könnte.

Die Versuche sind mit Brenztraubensäure, Oxalessigsäure und Phenylbrenztraubensäure durchgeführt worden unter Anwendung von Palladiumschwarz, Cellulosekohle und tierischem Gewebe als Katalysatoren. Als Reaktionsgefäß diente die Schüttelbirne in der stets benutzten Anordnung. Der Stickstoff wurde über glühendem Kupfer gereinigt.

Die Temperatur wurde bei 20° und bei 40° gehalten. Es ergab sich als gemeinsam fast allen nachstehenden Versuchen der auffallend große Temperaturkoeffizient. Die Erhöhung der Temperatur um 20° bewirkt eine Beschleunigung der Reaktionen, die weit über das sonst übliche Maß des etwa 2,5fachen

[1]) Beth u. H. Euler, H. 97, 311 (1916).

Digitized by Google

bei einer Temperatursteigerung um 10° hinausgeht. Wir nähern uns den kinetischen Verhältnissen mancher Enzymreaktionen, wo z. B. für das Trypsin der Temperaturkoeffizient zwischen den Temperaturen 20 und 30° 5,3 beträgt.

Oxalessigsäure $HOOC.CO.CH_2.COOH$.

1. Eine frisch bereitete 1-proc. wäßrige Lösung von Oxalessigsäure wird bei 27° innerhalb 3 Stunden nicht nachweisbar verändert; auch beim 3stündigen Schütteln unter Stickstoff oder Sauerstoff war keine CO_2-Abspaltung wahrnehmbar.

2. Wurden dagegen 10 ccm einer frisch bereiteten Lösung gleicher Konzentration mit 0,5 g bei 200° getrockneter und unter Stickstoff erkalteter *Tierkohle* in der Birne geschüttelt, so waren nach 3 Stunden 0,0157 g CO_2 abgespalten. Das sind 47,2 Proc. der Menge, die bei der Spaltung in Brenztraubensäure und CO_2 entstehen kann. Brenztraubensäure wurde in der Lösung durch die Nitroprussidreaktion und durch ihr Phenylhydrazon nachgewiesen.

3. Bei 20° wurden aus 25 ccm einer 1-proc. Lösung mit 1 g Tierkohle nach 4-stündigem Schütteln 0,0226 g CO_2 = 27,12 Proc. erhalten.

4. 10 ccm einer gleich konzentrierten Lösung von Oxalessigsäure mit 0,1 g Palladiumschwarz 3 Stunden lang unter Stickstoff geschüttelt, lieferten 0,009 g CO_2 = 27,1 Proc.

5. In Versuch 4 wurde der Stickstoff durch *Sauerstoff* verdrängt, das Schütteln wurde unter sonst gleichen Bedingungen fortgesetzt. Nach 3 Stunden waren 0,0278 g CO_2, das sind 45,78 Proc. der noch vorhandenen Menge Oxalessigsäure, nach weiteren $3^1/_2$ Stunden wieder 0,01778 g CO_2 gebildet.

6. 10 ccm einer 2-proc. Lösung von Oxalessigsäure, mit 0,8 g Kaliumpersulfat 10 Stunden mit 0,2 g Palladiumschwarz unter Stickstoff geschüttelt, entwickelten 0,181 g CO_2, das sind 103 Proc. der Menge, die bei Abspaltung von 2 Mol CO_2 entstehen kann.

Die *katalytische Zerlegung der Oxalessigsäure durch Tiergewebe* ist von P. Mayer[1]) untersucht worden, nachdem vorher die gleiche Reaktion an der Hefe mit positivem Erfolg geprüft war.[2])

[1]) Bio. Z. **62**, 462 (1914).

[2]) Bio. Z. **50**, 283 (1913).

Digitized by Google

Wir finden beim Arbeiten in der Schüttelbirne bei 26° einen wesentlich rascheren Umsatz als der genannte Autor, der bei 36° im Brutschrank gearbeitet hat und dabei mit der freien Säure keine, mit der durch Phosphat gepufferten eine doppelte Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit feststellte.

10 ccm einer frisch bereiteten 1-proc. Oxalessigsäurelösung wurden mit 3 g fein zerhackter Rinderleber[1]), die 2 Stunden lang im fließenden Wasser gewaschen war, 2 Stunden lang bei 26° unter Stickstoff geschüttelt. Gefunden 0,0304 g CO_2 = 91,1 Proc., auf 1 Mol CO_2 berechnet. Im Filtrat wurde Brenztraubensäure nachgewiesen, die *nicht* decarboxyliert wird. Ein zweiter Versuch mit 20 ccm 1-proc. Lösung und 2 g Leber ergab nach 3 Stunden bei 21° 81,6 Proc. CO_2.

Der gleiche Ansatz wurde mit 3 g auf gleiche Weise präparierter frischer Froschmuskulatur ausgeführt. Starkes Schäumen und Gallertbildung. Nach 2 Stunden waren 53,4 Proc., nach weiteren 2 Stunden noch 18,0 Proc. (bezogen auf die Gesamtmenge) CO_2 abgespalten.

Kontrollversuche mit den beiden Gewebepräparaten ohne Oxalessigsäure gaben kein Kohlendioxyd.

Dagegen wurde die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß tierisches Gewebe nach dem Kochen die spaltende Kraft in fast unvermindertem Maß beibehält. Aufgekochte Hefe soll nach Neuberg und Karczag[2]) Oxalessigsäure nicht mehr zerlegen.

3 g wie oben behandelte Leber wurden $^1/_4$ Stunde lang in Wasser aufgekocht, dann abgepreßt und zur Spaltung von 10 ccm 1-proc. Oxalessigsäurelösung bei 26° verwendet. Erhalten 83,84 Proc. CO_2.

Malonsäure wird durch Gewebe nicht katalytisch gespalten.

Brenztraubensäure.

Während Oxalessigsäure durch die angewandten Katalysatoren schon bei etwa 20° zu rascher Zersetzung gebracht wird, ist mit der Brenztraubensäure unter diesen Bedingungen kaum ein Umsatz zu erreichen.

Das benutzte Material wurde für jede Versuchsreihe durch Destillation im Hochvakuum frisch gereinigt. Siedep. 44°. Je 50 ccm einer 1-proc. wäßrigen Lösung gaben beim 4stündigen Schütteln unter Stickstoff weder mit Tierkohle, noch mit reiner Cellulosekohle (je 1 g), noch auch mit Palladiumschwarz (0,3 g) eine nachweisbare Entwicklung von Kohlendioxyd.

---

[1]) In abgepreßtem, feuchtem Zustand gewogen.

[2]) Bio. Z. 36, 73 (1911).

Digitized by Google

Auch die Gewebepräparate, wie sie bei der Oxalessigsäure in Anwendung kamen, waren vollkommen wirkungslos. Weder Leber, noch Froschmuskelsubstanz erzeugten aus 25 ccm 1-proc. Brenztraubensäurelösung während 3-stündigem Schütteln unter Stickstoff Kohlendioxd.

Wir fügen gleich an, daß der Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff das Ergebnis nicht wesentlich änderte (nur mit *nicht ausgewaschener* Muskulatur — 3 g — wurden 0,0027 g CO_2 entbunden).

Die *katalytische Autoxydation* der Brenztraubensäure (Schütteln unter O_2) führte in den gleichen Ansätzen wie oben mit Cellulosekohle in 10 Stunden zu 9,7 Proc., mit Pd in 4 Stunden zu 2,6 Proc. CO_2. Die Wirkung ist also, namentlich beim Palladium, bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering.

Versuche bei 40°.

Um den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, genügte die Feststellung der CO_2-Menge und die acidimetrische Bestimmung nicht, wenigstens nicht bei den Autoxydationsversuchen. In der Spaltung mit überschüssigem Jod und Lauge zu Jodoform und Oxalsäure unter Titration des nicht verbrauchten Jods haben wir ein sehr bequemes und scharfes Bestimmungsverfahren für Brenztraubensäure gefunden.

Die Probe, die ungefähr 0,01 g Säure enthält, wird mit 5 ccm n-NaOH und hierauf mit 20 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung versetzt. Nach $1^1/_2$-stündigem Stehen bei Raumtemperatur säuert man mit n-H_2SO_4 an und titriert den Überschuß von Jod mit Thiosulfat zurück. 1 Mol Brenztraubensäure verbraucht 6 Äquivalente Jod; 1 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung entspricht daher 0,00146 g Brenztraubensäure.

Kontrolle. Von der untersuchten Lösung verbrauchten 10 ccm 1,32 ccm $^n/_{10}$-NaOH, enthielten daher 0,0116 g Brenztraubensäure.

Jodverbrauch 7,86, 7,76, 7,86 ccm = 0,0115, 0,0114, 0,0115 g Säure.

Eine zweite Lösung verbrauchte für 25 ccm 1,47 ccm $^n/_{10}$-NaOH, entsprechend 0,0129 g Säure.

Jodverbrauch: 8,64, 8,70, 8,70 ccm $^n/_{10}$ = 0,0126, 0,0128, 0,0128 g Brenztraubensäure.

1. Katalysator Palladiumschwarz. Stickstoffatmosphäre.

25 ccm Brenztraubensäurelösung von 0,3195 g Gehalt. Dauer 8 Stunden. Der Jodtiter, der anfangs 8,71 ccm $^n/_{10}$ für 1 ccm betragen hatte, war auf

Digitized by Google

7,88 ccm heruntergegangen. Danach sind 0,0305 g Säure = 9,5 Proc. umgesetzt, von denen 0,0152 g CO_2 zu erwarten waren; erhalten 0,0138 g CO_2 = 8,6 Proc. Der Alkalititer hatte nur um 3 Proc. abgenommen, ein Zeichen, daß nur in geringem Umfang Spaltung in Acetaldehyd und CO_2 stattgefunden hat.

Ein gleichartig angelegter Versuch mit 10 ccm 1-proc. Säurelösung, 0,3 g Pd und vorgeschalteter fuchsinschwefliger Säure brachte keine Spur Aldehyd zum Nachweis. Das Palladium muß also in der Hauptsache so gewirkt haben, daß Essigsäure und CO_2 entstanden sind, wenn nicht der Aldehyd alsbald nach seiner Bildung dehydriert wurde. Daß eine Dehydrierung stattgefunden hat, zeigen 2 Versuche mit Palladiumschwarz unter Stickstoff bei Gegenwart von *Chinon* und *Methylenblau.* Im ersten Falle wurde neben CO_2 Chinhydron gebildet, im zweiten Leukomethylenblau.

0,1276 g Brenztraubensäure in 10 ccm Wasser, 0,4 g Pd, 8 Stunden in Stickstoff geschüttelt unter Zugabe von 12 ccm $^m/_{100}$-Methylenblaulösung. Gebildetes CO_2: 11,76 Proc. Es läßt sich nicht entscheiden, ob Brenztraubensäure als solche zu Essigsäure und CO_2 dehydriert wird, oder ob der durch decarboxylierende Wirkung zuerst entstehende Acetaldehyd diese an ihm schon nachgewiesene Umsetzung erleidet. Auch der erste Versuch ohne Wasserstoffacceptor kann hier nicht entscheiden, da Acetaldehyd durch Palladiumschwarz auch unter Wasserstoffabspaltung — das Metall nimmt hier den Wasserstoff auf — in Essigsäure übergeführt wird.

Die Lösung von 0,3436 g Brenztraubensäure, mit $^n/_{10}$-NaOH neutralisiert und auf 50 ccm verdünnt, entwickelte beim Schütteln mit 0,6 g Pd unter Stickstoff in 8 Stunden 0,0099 g CO_2 = 5,7 Proc. Die Abnahme des Jodtiters betrug 4,9 Proc. Daraus geht hervor, daß Acetaldehyd höchstens in ganz geringer Menge bei der Reaktion als Endprodukt entstanden sein kann.

2. Autoxydationsversuche.

Während der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Decarboxylierung verhältnismäßig gering ist, verstärkt er sich sehr beträchtlich bei der Beteiligung von Sauerstoff. Für die Reaktion zwischen Aldehyden und Sauerstoff ist nachgewiesen worden, daß bei Gegenwart von Wasser die beiden Reaktionen, die der Dehydrierung (des Hydrats) und die der Anlagerung von Sauerstoff nebeneinander herlaufen, und zwar diese zweite mit erheblich größerer Geschwindigkeit. Im Falle der Brenztraubensäure findet bei Gegenwart von Palladiumschwarz eine außerordentliche Steigerung der Autoxydationsgeschwindigkeit statt.

Digitized by Google

0,1168 g Brenztraubensäure in 10 ccm Wasser gelöst, entwickelten mit 0,25 Pd unter Sauerstoff in 12 Stunden 0,0575 g CO_2; ber. 0,0583 g. Der Jodtiter, der anfänglich 7,86 ccm $^n/_{10}$ (auf 1 ccm) betragen hatte, war auf 0,2 ccm abgefallen. Der Alkalititer, zuerst 13,27 ccm $^n/_{10}$-NaOH, betrug nach dem Versuch 11,45 ccm. Es waren aber 9,34 mg Pd in Lösung gegangen, die 1,75 ccm $^n/_{10}$-Essigsäure banden. Alkali-Endtiter daher 13,20 ccm $^n/_{10}$-NaOH, praktisch gleich dem Anfangstiter. Als Reaktionsprodukt wurde neben CO_2 ausschließlich *Essigsäure*, und zwar durch alle üblichen, ihr zukommenden Reaktionen festgestellt. Der Versuch wurde mit dem gleichen Resultat wiederholt.

Brenztraubensaures Natrium. 10 ccm 1,168-proc. Brenztraubensäurelösung, mit 13,27 ccm $^n/_{10}$-NaOH genau neutralisiert, mit 0,2 g Pd 14 Stunden lang bei 40° geschüttelt. CO_2: 0,0569 g, ber. 0,0583 g. Aus der filtrierten Lösung wurde nach Zusatz von Phosphorsäure die 13,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH entsprechende Menge Essigsäure abdestilliert. Vor der Destillation wurde an einem Teil der Lösung auf Brenztraubensäure geprüft. Jodverbrauch = 0.

Bei einem Kontrollversuch, in dem 10 ccm 1,168-proc. Brenztraubensäurelösung ohne Katalysator bei 40° 4 Stunden lang unter Sauerstoff geschüttelt wurden, trat keine Spur von CO_2 auf.

Die katalytische Wirkung der Kohle steht der des Palladiums erheblich nach. 10 ccm einer 1,276-proc. Lösung von Brenztraubensäure spalteten mit 0,5 g Cellulosekohle (Sorboid) in Sauerstoff während 14 Stunden nur 0,0107 g CO_2 = 16,8 Proc. ab.

Abbau der Äpfelsäure zu Essigsäure. 10 ccm Äpfelsäurelösung vom Titer 14,95 ccm $^n/_{10}$-NaOH (enth. 0,1115 g) entwickelten in 24 Stunden mit 0,2 g Pd unter Sauerstoff geschüttelt 0,03014 g CO_2, das sind 41,2 Proc. der Menge, die entstehen mußte, wenn sich aus 1 Mol Säure 2 Mol CO_2 bilden. Der Titer war auf 11,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH gesunken. Bei Bildung von Essigsäure (neben $2\,CO_2$) hätte der Titer auf 11,86 ccm zurückgehen sollen.

Das Ergebnis läßt keinen Zweifel darüber, daß Äpfelsäure bei der katalytischen Autoxydation über Oxalessigsäure, Brenztraubensäure zu Essigsäure abgebaut wird.

Malonsäure wird nur in ganz geringem Umfang katalytisch autoxydiert.

Brenztraubensäure und Zellgewebe bei 38°

(bearbeitet von Frl. *Helene Rau*).

Die Steigerung der Temperatur steigert die Geschwindigkeit der Spaltungsreaktion kaum merklich. Es wurden mit frischen, direkt nach der Schlachtung verarbeiteten und wie

Digitized by Google

oben zurecht gemachten Leberpräparaten folgende Feststellungen gemacht.

Unter Stickstoff wurden nach 3 Stunden aus 0,2 g, mit $^n/_{10}$-NaOH genau neutralisierter Brenztraubensäure durch 20 g feuchter, gewaschener Leber 5 und 6,7 mg, aus 0,3 g durch 30 g Leber 10 mg CO_2 entbunden. Das Gas wurde am Ende des Versuchs durch Ansäuern mit Salzsäure frei gemacht und durch Stickstoff in die Barytwasser-Vorlage gedrängt. Vom gleichzeitig in der gleichen Menge zu erwartenden *Acetaldehyd* konnten durch Destillation des angesäuerten Birneninhalts minimale, zwar durch die Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure sehr deutlich, nicht aber durch eine Fällungsreaktion nachweisbare Mengen gefunden werden. Sein Verschwinden durch Nebenreaktionen ist verständlich.

Zwei Leerversuche (ohne Brenztraubensäure), die neben dem 2. und 3. mit dem gleichen Material hergingen, lieferten 7 und 4,6 mg CO_2. Wie man sieht, ist die Carboxylase-Wirkung im *ausgewaschenen* Lebergewebe auch bei 38° sehr gering, kaum mit aller Sicherheit nachweisbar.

Ungewaschene frische Leber gab einen etwas größeren Ausschlag (vgl. Tab. 2 und 3); hier scheint die Gegenwart eines decarboxylierenden Fermentes gesichert zu sein, das eben bei der Ausspülung entfernt wird. Dagegen haben unsere Versuche keine ganz klare Entscheidung darüber gebracht, ob die Autoxydation der Brenztraubensäure im Gewebe beschleunigt wird, ob also neben dem hydrolytischen Abbau dieser Säure zu Acetaldehyd und CO_2, von dem bisher die Rede war, auch noch eine direkte Oxydation in Frage kommt. Für ganz gründlich *gewaschenes* Material können wir dies auf Grund sorgfältiger Versuche verneinen, und zwar nicht nur für Leber, sondern auch für Muskelgewebe. Wir geben zum Beleg die Ergebnisse eines Ansatzes, bei dem am gleichen Leberpräparat (je 20 g feucht) die CO_2-Entwicklung unter Stickstoff und Sauerstoff jeweils mit und ohne Brenztraubensäure unter genau denselben Bedingungen gleichzeitig gemessen wurde.

Tabelle 1.

Nr.	Brenztraubensäure[1])	Gas	CO_2	Temp.	Dauer
1	—	N_2	2,5 mg	38°	3h
2	0,3	N_2	4,1	38°	3
3	—	O_2	3,7	38°	3
4	0,3	O_2	4,2	38°	3

[1]) Na-Salz in 20 ccm Wasser gelöst.

Digitized by Google

Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. In dem Maße, als durch weniger gründliches Auswaschen der Gewebesaft samt den löslichen Enzymen nicht vollständig entfernt wird, erlangt die CO_2-Bildung gemäß Ansatz 2 eine deutliche Erhöhung gegenüber 1, gleichzeitig auch die von 4 gegenüber 1 und 2. Es ist hierbei bisweilen mit Brenztraubensäure unter O_2 fast doppelt soviel CO_2 erhalten worden als unter N_2, wobei auch die absolute Menge um das 3—4fache größer war, als in den bisherigen Versuchen. Indessen finden wir bei einer einheitlich wie oben durchgeführten Versuchsserie mit frischer, nicht gewaschener Leber keine ausreichende Stütze für eine direkte Oxydation der Brenztraubensäure. Die Versuche gingen wie oben 3 Stunden lang bei 38°.

Tabelle 2.

Brenztraubensäure[1])	Gas	CO_2 in mg
—	N_2	14,8
0,3 g	„	23,1
—	O_2	25,2
0,3 g	„	36,8

Tabelle 3.

Nr.	Brenztraubensäure[1])	Gas	CO_2 in mg	Zusatz
1	—	N_2	18,0	—
2	0,3	„	25,0	—
3	—	„	17,7	8 ccm $^m/_{100}$-Methylenblau
4	0,3	„	26,0	„

Man sieht aus den beiden Ansätzen unter Nr. 1, daß hier die „Restatmung" des Gewebes auch unter Stickstoff noch ansehnliche Beträge von CO_2 liefert, die aber durch brenztraubensaures Natrium in beiden Fällen um durchschnittlich 50 Proc. gesteigert werden. Diese Steigerung kann nur von der Wirkung des decarboxylierenden Enzyms herrühren.

Die Restatmung in Sauerstoff beträgt nach Versuch Nr. 3 auf Tab. 2 25,2 mg und erhöht sich bei Zusatz von Brenztraubensäure auf 36,8 mg. Der Anteil, der gemäß 2 auf Decarboxylierung anzurechnen ist, macht 8,3 mg aus, so daß bei Nr. 4 25,2 + 8,3 = 33,5 mg entstanden sein können, ohne daß Brenztraubensäure oxydiert wurde. Die Differenz von 3,3 mg gegenüber 36,8 mg ist zu gering, als daß sie zugunsten einer Oxydationswirkung herangezogen werden könnte.

Bei den Versuchen Nr. 3 und 4 auf Tab. 3 wurde der Sauerstoff durch Methylenblau ersetzt. 3 und 4 lassen keinen Unterschied in der CO_2-Menge gegenüber 1 und 2 erkennen. Bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Brenztraubensäure

[1]) Na-Salz in 20 ccm Wasser gelöst.

Digitized by Google

wurden gleiche Mengen des Farbstoffs (8 ccm $^{m}/_{100}$-Lösung) durch das Gewebe zur Leukoverbindung hydriert. Es ist daher ganz zweifellos, daß eine Dehydrierung von Brenztraubensäure durch Methylenblau im Lebergewebe nicht stattfindet.

Die Vergärung der Brenztraubensäure durch Hefe wird im Sauerstoffstrom hinsichtlich der Aldehydbildung nach neueren Versuchen von Gottschalk[1]) nicht erheblich beeinflußt.

Phenylbrenztraubensäure.

Die reine Carboxylase-Wirkung, die zur Spaltung in Phenylacetaldehyd und CO_2 führen mußte, wird durch die angewandten Katalysatoren, Palladiumschwarz und Kohle, ebensowenig hervorgebracht, wie bei der Brenztraubensäure selbst.

10 ccm einer 1-proc. Phenylbrenztraubensäurelösung gaben beim Schütteln mit 1 g Cellulosekohle oder 0,1 g Pd unter Stickstoff innerhalb 5 Stunden keine nennenswerte Entwicklung von CO_2. Dagegen wird die Autoxydation ganz außerordentlich beschleunigt und zwar schon bei einer Temperatur von 20°. Die Produkte sind aber nicht, wie man erwartet hatte, ausschließlich Phenylessigsäure und CO_2, sondern man findet neben Phenylessigsäure Benzaldehyd, Benzoesäure und Oxalsäure. Dadurch wurde die Vermutung nahe gelegt, daß Phenylbrenztraubensäure in Lösung teilweise enolisiert sei. Die tautomere Form $C_6H_5.CH:C(OH).COOH$ ließ die erwähnten Stoffe erwarten. Obwohl Phenylbrenztraubensäure eine intensive grüne Eisenchloridreaktion zeigt, findet sich nirgends eine Angabe über eine Tautomerie dieser Säure. Es ließ sich aber mit der K. H. Meyerschen Methode der Bromtitration mit aller Schärfe feststellen, daß in der wäßrigen Lösung rund 10 Proc. der Säure als Enol im Gleichgewicht enthalten sind.

Das Vorliegen eines Gleichgewichts erkennt man schon qualitativ daran, daß die mit einigen Tropfen $FeCl_3$ tief grün gefärbte Lösung der Säure durch Zugabe verdünnten Bromwassers entfärbt wird, daß jedoch nach kurzem Stehen die Farbe wiederkehrt.

Quantitative Bestimmung. 0,15 g Phenylbrenztraubensäure wurden jeweils in 25 ccm heißem Wasser gelöst, die klare Lösung wurde abgekühlt und bei 0° mit $^{n}/_{10}$ wäßriger Bromlösung bis zur schwachen Gelbfärbung

[1]) Bio. Z. 140, 348 (1923).

Digitized by Google

titriert. Der Umschlagspunkt ist ohne Indicator ganz scharf zu erkennen. Es wurden bei 4 Versuchen verbraucht

1,80, 1,84, 1,87, 1,81 ccm $^n/_{10}$-Br, entsprechend
9,88, 10,08, 10,22 9,91 Proc. Enol, im Mittel **10,02** Proc.

Da die Säure heiß gelöst werden muß, so hat sich das Gleichgewicht fast augenblicklich eingestellt, denn der letzte der angegebenen Werte wurde nach 14-stündigem Stehen der Lösung erhalten. In der Kälte erfolgt die Einstellung ziemlich langsam, ein Überschuß von 0,3 ccm $^n/_{10}$-Br blieb 5 Minuten lang bestehen.

Es scheint hier das erste Beispiel dafür vorzuliegen, daß die Gruppe $-CH_2.CO.COR$ unter dem Einfluß eines Benzolkerns zur Keto-Enol-Tautomerie gebracht werden kann, und die Untersuchung des noch unbekannten Diphenyl-diacetyls

$$C_6H_5.CH_2.CO.CO.CH_2.C_6H_5$$

erscheint in diesem Zusammenhang nicht ohne Interesse.

Der Angriff der katalytischen Autoxydation erfolgt nun in geringem Umfang auch an der Enol-Doppelbindung. Sie führt zweifellos zur Bildung eines primären Peroxyds, das sofort in Benzaldehyd und Oxalsäure zerfällt:

$$C_6H_5.CH{:}C(OH).COOH \rightarrow C_6H_5.CH(O{-}O).C(OH).COOH \rightarrow$$
$$C_6H_5.CHO + HOOC{-}COOH.$$

Wir verstehen so die große Zersetzlichkeit der reinen Säure, die schon nach kurzer Zeit beim Aufbewahren den Geruch des Benzaldehyds zeigt; in einem derartigen Präparat war auch ohne weiteres Oxalsäure nachzuweisen.

Daß auch die in der 9-fachen Konzentration in der Lösung vorhandene Ketoform der Säure gleichzeitig und zwar in der Hauptmenge von der Oxydation betroffen wird, geht aus der Bildung von Phenylessigsäure und CO_2 hervor. Das Beispiel der Phenylbrenztraubensäure zeigt recht anschaulich die verschiedenartige Angriffsweise des molekularen Sauerstoffs.

Versuche.

1. Die heiß bereitete Lösung von 0,15 g Phenylbrenztraubensäure in 15 ccm Wasser wurde nach dem Erkalten mit 0,1 g Palladiumschwarz 9 Stunden lang bei 18° unter Sauerstoff geschüttelt. Entstandenes CO_2: 0,0414 g, ber. für 1 Mol 0,0402 g. Die eingesetzte Säure war vollständig

Digitized by Google

verbraucht. Durch Ausäthern der Lösung wurde ein in den charakteristischen Blättchen der Phenylessigsäure krystallisierender Rückstand erhalten. Der Geruch des Benzaldehyds war neben dem der Phenylessigsäure deutlich zu erkennen und blieb nach dem Ausschütteln einer Probe mit verdünnter Lauge rein zurück. In der ausgeätherten Lösung war Oxalsäure nachzuweisen. Der kleine Überschuß des gefundenen Kohlendioxyds stammt von gleichzeitig mitoxydierter Oxalsäure.

2. 30 ccm Lösung, 0,3 g Pd, im übrigen wie bei 1. Es wurde der Sauerstoffverbrauch nach der kürzlich mitgeteilten[1]) Methode gemessen. Nach 6 Stunden blieb die Oxydation stehen, es wurden 22,5 ccm Sauerstoff verbraucht, während sich für die Bildung von Phenylessigsäure und CO_2 20,5 ccm berechnen. Die eingesetzte Säure war vollständig umgesetzt. Der Alkalititer der Endlösung war kaum verändert (17,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH gegen 18,28 ccm zu Anfang). Der Ätherextrakt der angesäuerten Lösung gab nach dem Eindampfen einen krystallisierten, mit Öl durchsetzten Rückstand, aus dem sich mit Petroläther Phenylessigsäure herausholen ließ. Daneben war bei der Reaktion wieder Oxalsäure entstanden.

3. Katalysator Cellulosekohle. 10 ccm 1-proc. Lösung, 1 g Kohle, 5 Stunden unter Durchleiten von Sauerstoff geschüttelt. Entstandene Kohlensäure: 96,7 Proc. (auf 1 Mol ber.).

4. Phenylbrenztraubensäure, Palladiumschwarz (0,2 g) und Chinon (0,8 g). 10 ccm 1-proc. Lösung wurden 5 Stunden unter Stickstoff geschüttelt. Langsames Auftreten von CO_2, am Ende sind 34,7 Proc. davon entstanden. Mit Äther wurden aus der Lösung reichliche Mengen Chinhydron ausgeschüttelt.

Dieses Ergebnis könnte auf eine Dehydrierungsreaktion hindeuten. Indessen liegt hier eine kompliziertere Reaktion zwischen Phenylbrenztraubensäure und Chinon vor, bei der auch ohne Mitwirkung von Pd Kohlendioxyd entwickelt und Chinhydron gebildet wird. Der gleiche Ansatz ohne Pd, ebenfalls unter Stickstoff, ergab nach 24 Stunden 0,0187 g CO_2 = 69,7 Proc. Daneben ensteht aber ein braunrotes, flockiges Reaktionsprodukt, mit dem wir uns nicht weiter beschäftigt haben.

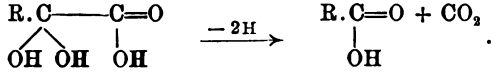
Diskussion der Resultate.

Aus den mitgeteilten Befunden geht hervor, daß die Carboxylase-Wirkung an α-Ketocarbonsäuren durch die angewandten Katalysatoren nicht in merkbarem Maß geleistet wird, daß dagegen Oxalessigsäure in ihrer Gegenwart der Ketonspaltung (β-Carboxylasewirkung) mit großer Geschwindigkeit unterliegt.

Für den Mechanismus der Autoxydation stehen zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Verfügung. Es ist denkbar, daß das Hydrat der α-Ketosäure dehydriert wird, im Sinne der Gleichung:

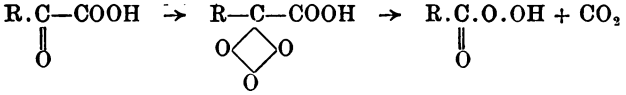
[1]) A. 434, 191 (1923).

Digitized by Google



Als Beweis dafür könnte angesehen werden die Tatsache, daß Brenztraubensäure mit Pd durch Chinon und Methylenblau in geringem Maße in CO_2 und Essigsäure gespalten wird. Der Grad dieser Umsetzung ist aber so klein, daß wir diesen Verlauf der Reaktion nicht für wahrscheinlich halten. Die Untersuchung notorischer Ketosäurehydrate, der Mesoxalsäure und der Dioxyweinsäure steht noch aus. Am Mesoxalsäureester $ROOC—C(OH)_2.COOR$ haben wir festgestellt, daß er weder durch Sauerstoff, noch durch Chinon oder Methylenblau unter Stickstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz verändert wird.

Es ist sehr wohl denkbar, daß die Oxydation der typischen Ketohydratsäuren in der oben formulierten Weise vor sich geht. Bei den hier untersuchten Ketosäuren halten wir aber den direkten Angriff der Carbonylgruppe durch den molekularen Sauerstoff für den Weg der Reaktion, der ja für die Autoxydation der nicht hydratisierten Aldehyde — z. B. Benzaldehyd — vorbildlich ist. Ob dabei aus einem primären Peroxyd, wie wir es auch für die Aldehyde annehmen müssen, unter CO_2-Abspaltung intermediär die Persäure entsteht (die dann mit einem zweiten Mol Ketosäure weiter reagiert):



oder ob ein anderer Reaktionsverlauf in Frage kommt, ist nicht zu entscheiden.

2. Zur Reaktionsweise des Hydroperoxyds;

von *Heinrich Wieland* und *Herman Lövenskiold.*

Kritische Versuche über die Thunbergsche Theorie der CO_2-Assimilation.

T. Thunberg hat vor einigen Monaten eine neuartige, durch Experimente belegte Auffassung über den Verlauf des Assimilationsprozesses geäußert[1]), deren Übersetzung aus dem

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift, S. 145, 1923.

Digitized by Google

schwedischen Original kürzlich in der Zeitschrift für Physikalische Chemie[1]) herauskam. Eine Begutachtung vom photochemischen Standpunkt durch F. Weigert, die in einer Fußnote auch die erfolgreiche Nachprüfung der Thunbergschen Versuche im Leipziger Physiologisch-chemischen Institut erwähnt, schließt sich der Übersetzung an.

Thunberg macht die auch uns sehr plausible Annahme, daß der beim Assimilationsvorgang entstehende molekulare Sauerstoff aus *Hydroperoxyd* hervorgehe, das durch photolytische Zerlegung von Wasser neben (aktivem) Wasserstoff gebildet werde. Und zwar sei es außer diesem der Wasserstoff des Hydroperoxyds, der das von der Blattzelle aufgenommene Kohlendioxyd zu Formaldehyd reduziere gemäß der Gleichung:

$$CO_2 + 2H + HO.OH \longrightarrow O{=}O + H_2C{<}^{OH}_{OH} (= H_2CO + H_2O).$$

Schon vor 5 Jahren hat H. Wislicenus[2]) an Hand von nicht gerade überzeugendem Versuchsmaterial die grundsätzlich gleichartige Anschauung wie Thunberg geäußert; ihn führen seine Versuche mit Kohlensäure und Carbonaten und Hydroperoxyd nicht bis zum Aldehyd, sondern nur bis zu seiner Vorstufe, der Ameisensäure.

Die experimentellen Unterlagen von Thunberg bestehen darin, daß er in der Siedehitze Hydroperoxyd auf in Wasser suspendiertes Bleicarbonat einwirken läßt und im Destillat geringe Mengen Formaldehyd einwandfrei nachweisen kann.

In der IV. Mitteilung[3]) über das hier behandelte Thema ist die Wirkungsweise des Hydroperoxyds als hydrierendes Agens an mehreren Beispielen experimentell behandelt worden, und die Rolle, die Thunberg dem vielseitigen Stoff beim Assimilationsprozeß zu übertragen sucht, erscheint uns an sich durchaus möglich, obwohl wir im folgenden zeigen müssen, daß seine Versuche keine Nachahmung des vermuteten biologischen Vorgangs darstellen.

1. Die ersten Bedenken wurden durch energetische, auf thermochemische Daten gegründete Erwägungen geweckt. Die

[1]) Ph. Ch. **106**, 305 (1923).
[2]) B. **51**, 942 (1918); vgl. auch M. Kleinstück, ebenda S. 108.
[3]) B. **54**, 2353 (1921).

Digitized by Google

Bildungswärme des Hydroperoxyds beträgt 45 Kal., die freie Energie des Wasserstoffs daher ungefähr 23 Kal., für die Reaktion $CO_2 + 2H_2O_2 \longrightarrow H_2C(OH)_2 + O_2$ ständen daher 46 Kal. zur Verfügung. Für Formaldehyd ist die Verbrennungswärme zu 125 Kal. angegeben, die bei der Vereinigung von CO_2 mit Wasserstoff aufgebracht werden müssen. Hinter diesem Bedarf bleibt die nach Thunberg formulierte Reaktion um 79 Kal. im Rückstand. Diese negative Wärmetönung vermindert sich freilich um die nicht bekannte Hydratationswärme des Formaldehyds.

Es ist nicht verständlich, wie diese Energiemenge aufgebracht werden soll. Das gleiche gilt für die Reduktion von Kohlendioxyd zu Ameisensäure durch Hydroperoxyd, wobei die negative Wärmemenge den Betrag von 62 (Verbrennungswärme der Ameisensäure) minus 23 (Wärmewert des Wasserstoffs im Hydroperoxyd) = −39 Kal. ausmachen würde.

Diese Überlegungen sind natürlich für den Assimilationsvorgang mit seiner unbeschränkten Energieeinfuhr ohne Belang.

2. Ferner waren wir der Meinung, daß Hydroperoxyd und Formaldehyd unter den von Thunberg angewandten Bedingungen, also in neutraler Lösung, über Dioxymethylperoxyd[1]) in Ameisensäure und Wasserstoff zerfallen müßten:

$$2OCH_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2(HO)C.O.O.C(OH)H_2 \longrightarrow 2HCO_2H + H_2.$$

Bei der Nachprüfung der Thunbergschen Angaben haben wir uns genau an die gegebene Vorschrift gehalten.

Ein langhalsiger birnenförmiger Siedekolben trug ein durch eine kurze Kolonne verlängertes Aufsatzrohr, das in einen absteigenden Schlangenkühler mündete, während durch eine zweite Bohrung ein Tropftrichter ging, durch den das Hydroperoxyd (3—6-proc. Lösung) zutropfte. Verschiedene Präparate von Bleicarbonat, auch Mercks Plumbum carb. puriss. gaben ein positives Ergebnis, eine deutliche Farbreaktion in vorgelegter fuchsinschwefliger Säure. Wurde das Kondensat erst nachträglich mit dem Reagens versetzt, so blieb die Reaktion manchmal aus und zwar, wie wir fanden, deshalb, weil das gut nachweisbare, mit überdestillierte Hydroperoxyd sich auch bei der starken Verdünnung ziemlich rasch mit dem Formaldehyd im erwarteten

[1]) V. Mitteilung, A. **431**, 301 (1923). Ich stelle bei dieser Gelegenheit fest, daß, worauf ich erst vor kurzem durch den Autor aufmerksam gemacht worden bin, H. J. Fenton schon im Jahre 1914 [Proc. Roy. Soc. A. **90**, 492 (1914)] aus Formaldehyd und beinahe wasserfreiem Hydroperoxyd das Dioxymethylperoxyd erhalten und seine Identität mit dem von Legler aus der sogenannten Lampensäure gewonnenen Produkt bewiesen hat. H. W.

Digitized by Google

Sinne vereinigt. Es sind nur außerordentlich geringe Mengen von Formaldehyd (bei Anwendung von 5 g $PbCO_3$ und 25 ccm 6-proc. H_2O_2 schätzungsweise 0,01 mg), die entstehen, und die zu dem kleinen Anteil gehören, der beim Zerfall des Dioxymethylperoxyds in heißer neutraler Lösung zurückgebildet wird.[1])

Mit einem Präparat, das wir uns aus Bleinitrat puris. und Natriumcarbonat darstellten, gelang die Reaktion nicht; sie trat aber wieder auf, als wir der Suspension *eine Spur Bleiacetat* zusetzten. *Damit ist die Beobachtung von Thunberg auf die mögliche Anwesenheit von Spuren von Acetat in den von ihm benutzten Präparaten von Bleicarbonat zurückgeführt.*

Wir haben auch in allen unsern Präparaten mit positiver Reaktion die Essigsäure einwandfrei nachgewiesen, indem wir 5 oder 10 g des Carbonats mit einem geringen Überschuß von reinster Phosphorsäure durch anhaltendes Kochen zersetzten und dann die Hauptmenge des Wassers aus dem Ölbad abdestillierten. Das Destillat wurde mit $^n/_{10}$-Lauge neutralisiert, dann dampfte man zur Trockne und wies im Rückstand die Essigsäure nach den bekannten Methoden nach. Aus 10 g des Merckschen Präparates wurden 5 mg Essigsäure isoliert, eine Menge, durch welche seine Reinheit praktisch keineswegs in Frage gestellt wird, die aber hier den ganzen Irrtum aufklärt. Es ist eben kaum möglich, aus schwer löslichen Niederschlägen von Metallsalzen durch Adsorption festgehaltene Bestandteile so völlig und restlos zu entfernen, wie dies hier die ungemein empfindliche Farbreaktion des Formaldehyds erfordern würde.

Daß bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Essigsäure geringe Mengen Formaldehyd entstehen, ist schon im Jahr 1901 von Hopkins und Cole[2]) nachgewiesen worden, die gleichzeitig auch Glyoxylsäure als Oxydationsprodukt feststellten. Wir fanden, daß auch Glykolsäure teilweise zu Formaldehyd oxydiert wird, so daß der Weg seiner Entstehung aus Essigsäure vorgezeichnet sein dürfte (vgl. S. 251).

Die Menge des Formaldehyds, die aus Essigsäure entsteht, ist übrigens sehr gering; nach den Beobachtungen, die in der V. Mitteilung (vgl. oben) über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Hydroperoxyd niedergelegt sind, kann sie auch nur sehr gering sein. Ob man freie Essigsäure, ihr Blei- oder Natriumsalz einsetzt, ist gleichgültig, eine katalytische Beteiligung der Blei-Ionen, die wir anfänglich vermuteten, spielt kaum eine

[1]) a. a. O. S. 309.

[2]) Proc. Roy. Soc. 68, 21 (1901). Der Inhalt der Arbeit wurde uns nur durch das Referat im Zentralblatt zugänglich.

Digitized by Google

Rolle. Der Unterschied, den wir bei einem Überschuß von Bleicarbonat sahen, besteht lediglich darin, daß viel mehr Hydroperoxyd katalytisch in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Von unseren zahlreichen Versuchen führen wir einen an, in dem wir 5 g Eisessig in 40 ccm Wasser in der Siedehitze durch zutropfendes 6-proc. Hydroperoxyd oxydierten. Das Destillat gab fortlaufend starke Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, die auch nach Verbrauch von 60 ccm Hydroperoxydlösung ungeschwächt blieb. Wir haben in einem Teil des Destillats mit Permanganat das mit übergegangene Hydroperoxyd titriert, in einem andern mit Hilfe einer nachher zu erörternden Analysenmethode den Formaldehyd und fanden, daß nur wenige mg entstanden waren.

Herr Thunberg, dem wir von unseren Beobachtungen Mitteilung gemacht haben, teilte uns mit, daß er die Fehlerquelle des Acetatgehaltes auch von reinstem käuflichem Bleicarbonat erkannt habe, daß die von ihm angegebene Reaktion der Formaldehydbildung aber auch mit einem aus Blei*nitrat* dargestellten Präparat gelinge.

Wie schon erwähnt, fehlte uns bei mehreren Ansätzen, die genau der Thunbergschen Vorschrift folgten, jeder positive Erfolg. Wir stellten uns noch einmal 50 g basisches Bleicarbonat aus reinstem Bleinitrat und Natriumcarbonat in verdünnter Lösung bei 50—60° her, wuschen mit aller Gründlichkeit, und zwar mit 25 Liter Wasser von der gleichen Temperatur aus und erhitzten schließlich mit viel Wasser einige Stunden zum Sieden, um das basische Carbonat zu erhalten. Im Gegensatz zu den früheren Präparaten, die noch Spuren von Nitrat adsorbiert enthalten hatten, war das neue vollkommen rein. Aber auch mit ihm verliefen die Versuche negativ.

Wir hatten bisher ein Präparat von Hydroperoxyd benutzt, das mit einer geringen Menge Schwefelsäure stabilisiert war. Als wir dann zu Merckschem Perhydrol übergingen — das auch Thunberg benutzt hat —, konnten wir mit einemmal Formaldehyd nachweisen, und zwar mit unserem reinsten Bleicarbonat. Damit war die zweite mögliche Fehlerquelle des Thunbergschen Versuchs, die übrigens Thunberg auch diskutiert, aufgedeckt. Diesmal war der Formaldehyd aus einer Beimengung des Hydroperoxyds entstanden, das bekanntlich als hochprocentiges Präparat mit organischen Substanzen, Barbitursäure und dgl. beständig gemacht wird. Es ließ sich leicht zeigen, daß hier der Ursprung des Irrtums liegt. Als 50 ccm Perhydrol im Vakuum bis auf einige Kubikzentimeter abdestilliert wurden, lieferte das Destillat bei genauester Ein-

Digitized by Google

haltung der von Thunberg angegebenen Bedingungen auch nicht die leiseste Spur entstandenen Formaldehyds, während dagegen der Versuch, mit dem Rückstand der H_2O_2-Destillation angestellt, mit größter Leichtigkeit das Auftreten von Formaldehyd festzustellen erlaubte.

Um jede Berührung der reagierenden Lösung mit organischer Substanz zu vermeiden, haben wir die Korke des Reaktionskolbens mit Stanniol überzogen. Als Probe auf Formaldehyd fanden wir die von Denigès und Große-Bohle (fuchsinschweflige Säure und wenig Salzsäure) in der Ausführung von Willstätter und Stoll[1]) am empfindlichsten. $^1/_{250}$ mg in 1 ccm ließ sich nach 24stündigem Stehen noch deutlich erkennen.

Ameisensäure und Hydroperoxyd.

Wenn bei Gegenwart von Hydroperoxyd in der Siedehitze Formaldehyd entsteht, so muß er sich zum größten Teil — nicht nur in alkalischer Lösung, — mit ihm zu Ameisensäure und Wasserstoff umsetzen. Im Falle der Reaktion der Essigsäure halten wir das Auftreten von Ameisensäure *neben* Formaldehyd — infolge Spaltung des Moleküls — für sehr unwahrscheinlich; sie müßte aber überall, wo durch Einwirkung von Hydroperoxyd Formaldehyd auftritt, in erheblich größerem Betrag als dieser zu finden sein. In der Tat haben wir bei den Versuchen mit Essigsäure stets nicht unbedeutende Mengen von dieser Säure angetroffen.

Es wurde nach Beendigung der Reaktion mit kleinen Mengen Essigsäure, auch mit dem acetathaltigen Bleicarbonat, der Inhalt des Destillationskolbens mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure eben schwach mineralsauer gemacht und dann im Ölbad abdestilliert. Das mit $^n/_{10}$-NaOH austitrierte Destillat wurde nach dem Eindampfen mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid auf Ameisensäure untersucht und zwar mit positivem Ergebnis.

Ein besonderer Versuch mit Ameisensäure zeigte aber, daß unter den angewandten Bedingungen Formiat gegen Hydroperoxyd auch ziemlich unbeständig ist.

Als wir 50 mg Ameisensäure mit 5 g acetatfreiem Bleicarbonat in 50 ccm Wasser mit 25 ccm 6-proc. Hydroperoxyd wie üblich destillierten, fanden wir nachher bei der Verarbeitung des Rückstandes nur ein Viertel der eingesetzten Menge wieder. Formaldehyd, der auf Grund des Thunbergschen Experimentes

[1]) Unters. über die Assimilation der Kohlensäure. S. 389 (1918).

Digitized by Google

auch hier zu erwarten gewesen wäre, trat auch nicht in den geringsten Spuren auf.

Über die Reduktion der Kohlensäure zu Ameisensäure nach H. Wislicenus.

H. Wislicenus gibt an, daß er bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Bicarbonatlösungen, am besten bei Raumtemperatur, stets sehr geringe Mengen von Ameisensäure erhalten habe. Die ausgeführten quantitativen Bestimmungen, bei denen verhältnismäßig große Mengen von Kaliumbicarbonat mit n-, schließlich mit $^n/_{100}$-H_2SO_4 austitriert wurden, bei denen also die Ameisensäure nicht als solche analytisch erfaßt wurde, hält der Autor selbst nicht für absolut stichhaltig. Die Ausschläge betrugen für 5 ccm n-Bicarbonatlösung nur wenige Zehntel ccm $^n/_{10}$-Säure, und selbst dieser Ausschlag „war oft nur undeutlich". Dagegen war nach Angabe des Autors mit empfindlicher ammoniakalischer Silberlösung stets Ameisensäure nachzuweisen.

Wir haben bei der Nachprüfung der Ansätze von H. Wislicenus mit absolut reinen Reagentien und unter Abhaltung von Beimengungen aus der Atmosphäre keine Spur von Ameisensäure erhalten und sind daher der Überzeugung, daß eine Reduktion von Carbonat zu Formiat durch Wasserstoffperoxyd ebensowenig herbeigeführt wird, wie eine solche zu Formaldehyd. Wenn H. Wislicenus einwandfrei Ameisensäure nachgewiesen hat, so kann sie nur aus der Laboratoriumsatmosphäre in seine Lösungen hineingekommen sein. Denn in einer früheren Arbeit[1]) ist nachgewiesen worden, daß die Verbrennung des Kohlenoxyds — und dies gilt auch für die Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases — über die Stufe der Ameisensäure geht. In geringen Mengen kann sie am Saum der Flamme der Verbrennung entgehen. In der Tat kann man in einem Arbeitsraum, in dem mehrere Gasflammen brennen, stets Ameisensäure in der Atmosphäre nachweisen, indem man beispielsweise die Luft einige Stunden lang durch Barytwasser saugt, den Überschuß von Baryumhydroxyd in der Hitze durch Kohlendioxyd ausfällt und das Filtrat vom Carbonat eindampft. Aus der gleichen Ursache

[1]) B. 45, 679 (1912).

Digitized by Google

erhält man stets eine deutliche Reaktion auf Ameisensäure in dem Rückstand alkalischer Lösungen, die in offener Schale am Wasserbad eingedampft werden. So erklärt sich auch die unliebsame Erfahrung, die man oft bei der Darstellung der Silbersalze gesättigter Fettsäuren, vor allem der Essigsäure, durch Umsetzung ihrer eingeengten Alkalisalzlösungen mit Silbernitrat macht, daß nämlich auch in Fällen. wo gar keine Ameisensäure oder andere reduzierende Substanzen zu erwarten sind, eine Schwärzung der Lösung auftritt.

Auch die Angabe von Wislicenus, daß er an einem Präparat von Kaliumbicarbonat, das jahrelang in einem feuchten Raum in locker verschlossenem Gefäß gestanden hatte, ohne Behandlung mit Hydroperoxyd unzweifelhaft Spuren von Ameisensäure nachgewiesen habe, scheint für unsere Erklärung zu sprechen.

Viel sicherer als mit ammoniakalischer Silberlösung ist der Nachweis der Ameisensäure in neutraler Lösung, derart, daß das neutrale Salz mit Silbernitratlösung versetzt und dann erhitzt wird. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist bei weiten größer als die der Skalaschen Kalomelprobe, vor allem dann, wenn man das Reduktionsvermögen der Ameisensäure dadurch voll ausnützt, daß man nach dem ersten Aufkochen die frei gewordene Säure durch einen Tropfen ganz verdünnter Lauge neutralisiert und dann von neuem aufkocht.

Über die Oxydationswirkung des Hydroperoxyds gegenüber andern Säuren.

Da wir anfangs der Meinung waren, Hydroperoxyd werde durch Bleisalze aktiviert, haben wir die Anregung, die sich aus der Nachprüfung der Thunbergschen Versuche ergab, dazu benutzt, die Reaktion auf höhere Säuren zu übertragen. Wir knüpften dabei an die grundlegenden Arbeiten von Dakin[1]) über die Oxydation der Fettsäuren durch Hydroperoxyd an, bemerkten aber dann erst nach Abschluß unserer Versuche an den einfachen Dicarbonsäuren, daß unsern Weg teilweise schon früher Neuberg gegangen war. Neuberg hat gefunden[2]), daß *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure*, *Crotonsäure* und auch *Glycerinsäure* und *Weinsäure* bei Gegenwart von Eisenvitriol (nach Fenton) in der Siedehitze durch Hydroperoxyd zu einem ansehnlichen Teil in Acetaldehyd umgewandelt werden.

[1]) Journ. Biol. Chem. IV, 77 (1908). [2]) Bio. Z. 67, 71, 77 (1916).

Digitized by Google

Bei unsern Versuchen, die nach der oben beschriebenen Methode ausgeführt wurden, haben wir die Zugabe von Ferrosalz entbehrlich gefunden. Mit Hydroperoxyd allein sind wir bei der Bernsteinsäure zu noch höheren Aldehydmengen gekommen, wie Neuberg.

Da Dioxyäthyl-peroxyd, das Additionsprodukt von Hydroperoxyd an Acetaldehyd sich viel langsamer bildet und in wäßriger Lösung viel leichter in die Bestandteile zerfällt, als das Formaldehydderivat[1]), so ist dem Acetaldehyd bei dieser Reaktion eine viel größere Beständigkeit gesichert. Um Acetaldehyd und Hydroperoxyd, das im Destillat stets enthalten ist, nebeneinander zu bestimmen, haben wir zuerst einen Teil des Destillats mit $^n/_{10}$-Permanganatlösung auf H_2O_2 titriert. Der Acetaldehyd wurde in einem andern Teil mit überschüssiger $^n/_{10}$-Jodlösung und Alkali in Jodoform umgewandelt, nach dem Ansäuern wurde das unverbrauchte Jod zurücktitriert. Dies war aber erst möglich, nachdem festgestellt war, daß Hydroperoxyd mit Jod und Alkali ebenso glatt und quantitativ reagiert, wie mit Permanganat, daß man also H_2O_2 nach diesem Verfahren viel rascher und genauer jodometriert, als durch die umgekehrte Methode der Jodausscheidung aus saurer Jodidlösung. Die Befürchtung, es könnte durch die katalytische Wirkung des Alkalis ein Teil des Hydroperoxyds in Wasser und Sauerstoff gespalten werden und so verloren gehen, ist unbegründet, da die Oxydationswirkung des Hypojodits das gesamte Hydroperoxyd momentan erfaßt.

Belege: 10 ccm einer H_2O_2-Lösung verbrauchten 8,9 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$. Zu 10 ccm derselben Lösung gab man 19 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung und dann rasch in einem Guß unter kräftigem Umschütteln 4 ccm n-NaOH. Nach 2 Minuten wurde mit 6 ccm n-H_2SO_4 angesäuert und mit Thiosulfat zurücktitriert. Verbrauch 1,1 ccm, daher Jodverbrauch 8,9 ccm $^n/_{10}$. Eine zweite Bestimmung gab genau dasselbe Resultat.

Wir beschreiben einen Versuch der Oxydation der Bernsteinsäure mit Hydroperoxyd, ohne Bleicarbonat.

0,5 g Säure in 60 ccm Wasser gelöst, wurden mit 190 ccm 6-proc. H_2O_2, das zu der siedenden Lösung zutropfte, innerhalb von $2^1/_2$ Stunden zur Reaktion gebracht. Von dem ersten Destillat von 143 ccm verbrauchten 25 ccm 11,95 ccm $^n/_{10}$-$KMnO_4$, andere 25 ccm von 25,65 ccm $^n/_{10}$-

[1]) A. **431**, 311 (1923).

Digitized by Google

Jod 23 ccm. Davon entfallen 11,95 ccm auf das Hydroperoxyd, auf Acetaldehyd daher 11,05 ccm. Die Gesamtmenge an Aldehyd ist, da 1 Mol 6 Äquivalente Jod beansprucht, gleich $\frac{11{,}05 \cdot 143}{25.6}$ ccm $^n/_{10}$ oder 0,0463 g.

Weitere 72 ccm Destillat enthielten noch 5 mg Aldehyd; im ganzen sind demnach 0,0513 g entstanden, das sind 27,6 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Die Höchstausbeute bei den Versuchen von Neuberg hat 20,6 Proc. betragen. Ein ganz analoger Versuch mit 0,5 g Bernsteinsäure und 1,15 g Bleicarbonat, bei dem innerhalb von 4 Stunden 300 ccm 6-proc. Hydroperoxyd verbraucht und 300 ccm Flüssigkeit überdestilliert wurden, ergab sogar 0,0598 g Acetaldehyd ,das sind 32,1 Proc. der Theorie.

Fumarsäure gibt bei der Oxydation mit Hydroperoxyd erheblich weniger Acetaldehyd als Bernsteinsäure; wir finden bei unserer Versuchsanordnung das Verhältnis noch ungünstiger als Neuberg. Noch weiter sinkt der Ertrag bei der *Weinsäure*, bei der ja überhaupt keine Oxydationswirkung im Spiel sein kann, sondern eine sehr eigentümliche Isomerisationswirkung, deren Effekt in dem einfacheren Übergang von Äthylenglykol in Acetaldehyd, ebenfalls durch Hydroperoxyd (Neuberg u. Rewald[1]), schon festgelegt ist. Da die Zwischenbildung von Äthylenoxyd oder Äthylenoxyddicarbonsäure im Falle der Weinsäure nicht wahrscheinlich ist, muß man in diesen merkwürdigen Reaktionen dem Hydroperoxyd eine ähnliche katalytische Funktion zuschreiben, wie sie die Pinakolinumlagerung erfordert.

Der Gedanke, daß die Bildung von Acetaldehyd aus Weinsäure über die Oxalessigsäure verläuft,

$$HOOC.CHOH.CHOH.COOH \rightarrow HOOC.CH_2.CO.COOH \rightarrow HOOC.CH_2.COH + CO_2 \rightarrow CH_3.COH + CO_2$$

trifft darum nicht das Richtige, weil bei unseren Versuchen aus Oxalessigsäure kein Acetaldehyd gebildet wurde. Der Umstand, daß der Aldehydertrag aus Weinsäure im Verhältnis zu dem aus Bernsteinsäure gering ist, spricht gegen den die Weinsäure einfassenden Reaktionsverlauf.

Ehe wir uns weiter darüber äußern, wollen wir die Frage, diskutieren, wie man sich die Wirkungsweise des Hydroperoxyds bei den hier behandelten Oxydationen überhaupt vorzustellen hat.

Dakin hat bei seinen Versuchen an aliphatischen Monocarbonsäuren, vor allem an der Buttersäure, als neuartig die

[1]) Bio. Z. 67, 127 (1914).

Digitized by Google

sogenannte β-Oxydation beobachtet, d. h. es entstand als erstes faßbares Produkt die β-Ketosäure, die dann durch Ketonspaltung in CO_2 und das nächst niedere Methylketon zerfiel. Gleichzeitig ist aber auch das α-ständige Kohlenstoffatom von der Reaktion betroffen worden; es entstand der nächst niedere Aldehyd und im Falle der Buttersäure vor allem Acetaldehyd, der nicht aus der Acetessigsäure hervorgegangen sein kann.

Damit kommen wir zum einfachsten Beispiel zurück, zu der im vorigen Kapitel behandelten Oxydation der Essigsäure zu Formaldehyd. Da vergleichende Versuche mit *Glykolsäure* eine viel raschere Formaldehydbildung erwiesen als mit Essigsäure, so kann es kaum zweifelhaft sein, daß der Weg von der Essigsäure zum Formaldehyd über die Stufe der Glykolsäure führt, die ja auch schon als Produkt der Oxydation von Essigsäure mit Hydroperoxyd von Hopkins und Cole[1]) festgelegt worden ist.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist wohl nur so zu deuten, daß die Sauerstoffbrücke des Hydroperoxyds, ganz ähnlich wie bei der Hydrierung, durch H und $-CH_2.COOH$ zerlegt wird:

$$\begin{array}{l} HOOC.CH_2\ OH \\ \quad\quad\ \ H\quad OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HOOC.CH_2OH \\ \quad\quad H_2O \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} HOOC.CH_2\ Cl \\ \quad\quad\ \ H\quad Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HOOC.CH_2Cl \\ \quad\quad\ \ H.Cl \end{array}.$$

So erscheint die Substitution durch Hydroxyl der durch Chlor eng verwandt, wie die angeschlossene Formelgleichung zeigt. In beiden Fällen bildet die (exotherme) Entstehung der Hydrierungsprodukte (HOH und HCl) die Triebkraft der Reaktion.

Aus *Glyoxylsäure* wird, wie wir festgestellt haben, durch Hydroperoxyd kein Formaldehyd mehr erzeugt. Die Reaktion Glykolsäure–Glyoxylsäure verläuft also *neben* der Formaldehyd bildenden Einwirkung des Hydroperoxyds. Wir haben gleichzeitig die beiden nachstehenden Dehydrierungsreaktionen vor uns, denen Hydroperoxyd als Wasserstoffacceptor dient:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} OCOH\quad OH \\ H_2C.OH\quad OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} O{=}C{=}O \\ H_2C{=}O \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ HOH \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} OCOH\quad OH \\ HC.OH\quad OH \\ \quad\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} OCOH \\ HC{=}O \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ HOH \end{array}.$$

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Glyoxylsäure wird schließlich nach dem von Holleman[1]) untersuchten Vorbild der Brenztraubensäure durch Hydroperoxyd zu CO_2 und Ameisensäure oxydiert. Für den Verlauf dieser Reaktion gelten ähnliche Überlegungen, wie sie für die Autoxydation der α-Ketosäuren auf S. 241 angestellt sind. Ein primäres Peroxyd $-R.\dot{C}(OH).COOH$, das dann CO_2 und H_2O
$\quad\quad\quad

satz zu Dakin, der Meinung, daß die Säuren der Hauptsache nach nicht aus der weiteren Oxydation der Aldehyde, sondern aus den α-Ketocarbonsäuren nach II gebildet werden. Die Geschwindigkeit der beiden konkurrierenden Reaktionen wird je nach dem Charakter des Moleküls verschieden sein. So fanden wir, daß Phenylessigsäure in viel größerem Ausmaß als Essigsäure nach I, nämlich zu Benzaldehyd oxydiert wird.

Für die von Dakin zuerst an der Buttersäure einwandfrei beobachtete Erscheinung der *β-Oxydation* ist von vornherein die gleiche Erklärung möglich, wie sie für die α-Oxydation wahrscheinlich erscheint, nämlich die einer direkten Hydroxylierung. Man konnte aber auch daran denken, daß hierhei das Molekül zuerst zur α,β-ungesättigten Säure dehydriert werde und daß sich dann Hydroperoxyd an die Doppelbindung anlagere:

$$HOOC.CH_2.CH_2.CH_3 \xrightarrow{H_2O_2} HOOC.CH:CH.CH_3 + 2\,H_2O;$$

$$OOC.CH:CH.CH_3 \xrightarrow{H_2O_2} HOOC.CH_2.CH(O.OH).CH_3 \xrightarrow{-H_2O} HOOC.CH_2.CO.CH_3.$$

Um die Frage zu entscheiden, haben wir *Crotonsäure*, das zu erwartende Zwischenprodukt, unter den von Dakin angegebenen Bedingungen parallel mit der gleichen Menge Buttersäure mit Hydroperoxyd oxydiert. Von Neuberg[1]) liegt schon eine Angabe vor, nach der Crotonsäure mit einem starken Überschuß von H_2O_2 bis zu 18,6 Proc. der theoretisch möglichen Menge zu Acetaldehyd oxydiert werden kann. Wir fanden, daß als flüchtiges Oxydationsprodukt neben Acetaldehyd auch *Aceton* gebildet wird. Es sind indessen nur etwa 30 Proc. der Menge, die von der Buttersäure geliefert wird. Dieser Befund sagt aus, daß immerhin ein Teil des aus Buttersäure hervorgehenden Acetons über das Zwischenglied der Crotonsäure entstanden sein kann, daß aber der Hauptweg der Reaktion direkt über die β-Oxybuttersäure führt. Denn schon Dakin[2]) hat festgestellt, daß diese Säure fast die doppelte Menge flüchtiger Oxydationsprodukte und zwar Acetaldehyd und Aceton bildet als Buttersäure, und wir haben, als für die vorliegende Frage besonders belangreich, diesen Befund quantitativ vervollständigt durch die Ermittlung, daß das Aceton in jenem Gemisch bedeutend vor-

[1]) Bio. Z. 67, 71 (1914). [2]) J. Biol. Chem. 4, 91 (1908).

Digitized by Google

herrscht und daß es der Menge nach den Ertrag aus der parallelen Reaktion der Buttersäure und erst recht der Crotonsäure übertrifft. Wenn wir die durch unsere Untersuchung keineswegs bewiesene Möglichkeit der Zwischenbildung der ungesättigten Säure mit berücksichtigen, so können die beiden nachstehend formulierten Vorgänge gleichzeitig für die β-Oxydation und Ketonbildung in Betracht kommen.

$$\begin{array}{l} \text{HOOC.CH}_2\text{.CHOH.CH}_3 \\ \text{HOOC.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_3 \\ \text{HOOC.CH:CH.CH}_3 \end{array} \rightarrow \text{HOOC.CH}_2\text{.CO.CH}_3$$

$$\rightarrow \text{CH}_3\text{.CO.CH}_3 + \text{CO}_2.$$

Die Übertragung der Reaktion auf die gemischt-aromatische Reihe hat ein gleichartiges Resultat ergeben. Ebenso wie aus Buttersäure nebeneinander Acetaldehyd und Aceton entstehen, finden wir als Oxydationsprodukte der *Hydrozimtsäure Benzaldehyd* und *Acetophenon*; sie sind es auch bei der Reaktion der Zimtsäure mit Hydroperoxyd; die gesättigte Säure liefert die beiden Produkte zu etwa gleichen Teilen, bei der Zimtsäure herrscht der Aldehyd sehr stark vor.

Die bisher nicht bekannte Umwandlung α-β-ungesättigter Carbonsäuren in ihre Ketone (Crotonsäure → Aceton, Zimtsäure → Acetophenon) ist in ihrem Verlauf nicht ohne weiteres verständlich, aber ohne Schwierigkeit zu deuten. Es wird sich zweifellos um eine Anlagerung des Hydroperoxyds an die Doppelbindung handeln; aus dem Additionsprodukt wird dann unter Abspaltung von Wasser die Carbonylgruppe hervorgehen (Reaktion III).

(III) $\text{HOOC.CH:CH.CH}_3 \rightarrow \text{HOOC.CH}_2\text{.CH(O.OH).CH}_3 \rightarrow$

$$\rightarrow \text{HOOC.CH}_2\text{.CO.CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{.CO.CH}_3.$$

Mit dieser Auffassung können wir auch erklären, warum aus Fumarsäure und Hydroperoxyd, wie oben erwähnt, *Acetaldehyd* entsteht. Die Abspaltung der ersten Carboxylgruppe muß hier aus dem peroxydischen Zwischenprodukt erfolgen, da ja Oxalessigsäure keinen Aldehyd mehr bildet.

$$\text{HOOC.CH:CH.COOH} \rightarrow \text{HOOC.CH}_2\text{.CH(O.OH).COOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{HOOC.CH}_2\text{.CHO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{.CHO} + \text{CO}_2.$$

Demgemäß stehen die Reaktionen der Crotonsäure und der Fumarsäure in engster Beziehung zueinander; dem Aceton bei

Digitized by Google

jener Säure entspricht hier der Aldehyd. — Viel rätselhafter ist das Auftreten von Acetaldehyd bei der Oxydation der Crotonsäure. Es erscheint nicht wahrscheinlich, daß Hydroperoxyd sich auch in entgegengesetzter Richtung an die Doppelbindung anlagert, nämlich mit der Gruppe —O.OH an das α-Kohlenstoffatom, und daß die Reaktion weiter über α-Ketobuttersäure und Propionsäure zum Aldehyd führt. Wir möchten eher an die Möglichkeit denken, daß Hydroperoxyd auch in Gestalt zweier Hydroxylgruppen von der Doppelbindung aufgenommen werden kann und daß als Zwischenprodukt α,β-Dioxybuttersäure entsteht (Reaktion IV).

Dann tritt Milchsäure als weitere Phase der Reaktion auf, die nach Dakin von Hydroperoxyd besonders glatt zu Acetaldehyd oxydiert wird.

(IV) $HOOC.CH:CH.CH_3 \rightarrow HOOC.CHOH.CHOH.CH_3 \rightarrow$
$\rightarrow HOOC.CO.CHOH.CH_3 \rightarrow HOOC.CHOH.CH_3 \rightarrow OCH.CH_3 + CO_2.$

Da der nach IV gekennzeichnete Vorgang in den Zwischenstadien zahlreiche Abweichungen in sich schließt, so ist der verhältnismäßig geringe Anfall von Acetaldehyd verständlich. Wenn wir Dioxybuttersäure als Zwischenprodukt annehmen, so wird gleichzeitig auch die Entstehung des Acetaldehyds aus β-Oxybuttersäure verständlich, die nicht nur der Hauptreaktion, der Überführung in Acetessigsäure, sondern daneben auch der α-Oxydation zu Dioxybuttersäure anheimfallen kann.

Die Isolierung der angenommenen Zwischenstufe und das Verhalten von α-β-Dioxycarbonsäuren gegenüber Hydroperoxyd wird den Gegenstand weiterer Versuche bilden.

Vergleichende Reaktion von Essigsäure und Glykolsäure.

Es wurden gleichzeitig in 2 Kolben äquivalente Mengen der beiden Säuren, 0,250 g Essigsäure und 0,3275 g Glykolsäure in 20 ccm Wasser mit je 1,15 g Bleicarbonat zum Sieden erhitzt und mit zutropfendem 6-proc. Hydroperoxyd so wie beschrieben, zur Umsetzung gebracht; in gleicher Zeitfolge wurde abdestilliert.

Während die Formaldehydbildung bei der Glykolsäure schon nach 8 Minuten ihren Höhepunkt erreichte (Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure) und nach 35 Minuten, nach Zugabe von 75 ccm H_2O_2-Lösung, völlig aufhörte, war sie bei dem Ansatz mit Essigsäure nach einem Verbrauch von 150 ccm in $1^1/_2$ Sunden noch nicht zum Abschluß gekommen.

Digitized by Google

Buttersäure, Crotonsäure, β-Oxybuttersäure.

In ähnlicher Weise, wie dies Dakin getan hat, wurden je $^1/_{50}$ Mol Buttersäure (1,76 g) und Crotonsäure (1,72 g), mit Ammoniak neutralisiert und auf 30 ccm gebracht, mit je 50 ccm 3-proc. Hydroperoxyd langsam destilliert; mit dem Rückstand wurde die Destillation mit weiteren 50 ccm Hydroperoxydlösung wiederholt; $^2/_3$ der äquivalenten Menge β-Oxybuttersäure (1,4 g) wurden ebenso behandelt. Die von jeder Säure vereinigten Destillate wurden probeweise mit Permanganat auf H_2O_2, dann mit Jod und Lauge auf Acetaldehyd + Aceton titriert. Für Acetaldehyd + Aceton verbrauchten:

$^m/_{50}$-Buttersäure 213,75 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung = $\frac{0{,}178\ m}{50}$ oder 17,8 Proc Aldehyd + Aceton,

$^m/_{50}$-Crotonsäure 102,23 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung = $\frac{0{,}085\ m}{50}$ oder 8,5 Proc. Aldehyd + Aceton,

$^m/_{75}$-β-Oxybuttersäure 231,6 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung, umgerechnet auf $^m/_{50}$-β-Oxybuttersäure 347,4 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung = $\frac{0{,}289\ m}{50}$ oder 28,9 Proc. Aldehyd + Aceton.

Bei einem zweiten Versuch wurden Crotonsäure und β-Oxybuttersäure, je $^1/_{50}$ Mol, in gleicher Weise nebeneinander oxydiert und zwar, um Näheres über die Geschwindigkeit der Einzelreaktion zu erfahren, derart, daß dreimal mit je 50 ccm 6-proc. Hydroperoxyd destilliert wurde und daß man die 3 Destillate, jedes für sich, analysierte. In der üblichen Weise wurde in jedem Destillat zuerst die Summe von Acetaldehyd und Aceton jodometrisch bestimmt. Hierauf wurde mit einem Überschuß von ammoniakalischer Silberlösung, der einige Kubikzentimeter 2n-NaOH zugefügt waren, unter mehrstündigem Schütteln auf der Maschine der Aldehyd beseitigt, aus der eben sauer gemachten Lösung destillierte man das Aceton ab und bestimmte seine Menge ebenfalls jodometrisch. Es wurde in jedem Fall durch das Ausbleiben der Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure festgestellt, daß aller Aldehyd oxydiert worden war. Die erhaltenen Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Dabei ist zu bemerken, daß zwar die Werte für Aceton zuverlässig sind, die für Aldehyd dagegen, namentlich im Fall der β-Oxybuttersäure,

Fraktion		Aldehyd + Aceton	Aceton	Aldehyd	Aceton / Aldehyd
Crotonsäure	I	26 ccm $^n/_{10}$-J	17 ccm	9 ccm	1,9:1
	II	49,2 „ „	15 „	34,2 „	0,4:1
	III	158,5 „ „	31,7 „	126,8 „	0,2:1
β-Oxybuttersäure	I	108 „ „	70,9 „	37,1 „	1,91:1
	II	89,5 „ „	57,7 „	31,8 „	1,81:1
	III	204,6 „ „	166,8 „	37,8 „	4,4:1

Digitized by Google

sicher zu niedrig. Denn es wurde bei einer Wiederholung des vergleichenden Versuchs bei der ersten Titration von Aldehyd + Aceton, vielleicht wegen der Bildung von Acetonsuperoxyd, weniger Jod verbraucht, als nachher bei der Titration des Acetons allein, obwohl Aldehyd qualitativ reichlich nachweisbar war.

Die beiden Säuren reagieren mit Hydroperoxyd in ganz verschiedener Weise, die Crotonsäure viel langsamer als β-Oxybuttersäure. Ferner sieht man, daß das Verhältnis von Aceton zu Aldehyd bei der ersten Säure ab-, bei der zweiten aber zunimmt. Möglicherweise ist es der langsame Zerfall der Acetessigsäure, der sich hier geltend macht. Die Überlegenheit der β-Oxybuttersäure über die Crotonsäure für den Übergang in Aceton geht mit aller Bestimmtheit aus den Versuchen hervor.

Daß die Crotonsäure auch hinter der Buttersäure selbst, unter den Bedingungen der Dakinschen Versuchsanstellung (Oxydation der Ammoniumsalze), zurückbleibt, wurde durch eine Acetonbestimmung des gewonnenen Destillats bewiesen.

Während aus 1,76 g Buttersäure 0,183 g Aceton entstanden, waren es aus der äquivalenten Menge Crotonsäure (1,72 g) 0,0757 g. Zwei weitere Versuche mit Crotonsäure lieferten 0,0638 und 0,0653 g Aceton.

Damit scheint uns gezeigt zu sein, daß die β-Oxydation der Buttersäure, wenigstens in der Hauptsache, nicht über die Crotonsäure ihren Weg nimmt.

Hydrozimtsäure und Zimtsäure.

Die Bedingungen waren die gleichen wie bisher. Es wurden jeweils 1,68 g ($^1/_{100}$ Mol) der Säure mit 200 ccm 6-proc. Hydroperoxyd langsam destilliert. Die trüben Destillate wurden ausgeäthert und hinterließen 0,6—0,7 g eines öligen Rückstandes. Durch Schütteln mit Bisulfitlösung wurde der Benzaldehyd als krystallisiertes Bisulfitsalz abgetrennt; das nicht Gebundene wurde wieder in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natronlauge ausgeschüttelt und der vom Lösungsmittel befreite Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das in wasserklaren Tropfen übergehende Acetophenon gab ein rotes o-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 137° (statt 138 und 142°[1])].

4,885 mg Subst.: 0,719 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16,46 Gef. N 16,67.

Der Benzaldehyd wurde durch sein prächtig krystallisiertes orangerotes p-Nitrophenylhydrazon vom Schmelzp. 190° (statt 192°) identifiziert.

5,217 mg Subst.: 0,774 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{13}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 17,42 Gef. N 16,75.

Aus der Hydrozimtsäure entstanden Aldehyd und Keton zu etwa gleichen Teilen, aus der Zimtsäure wurde Acetophenon in sehr geringer

[1]) R. **24**, 37 (1905). B. **54**, 1788 (1921).

Digitized by Google

Menge, zu etwa $^1/_{15}$ von der des Aldehyds, erhalten. Schmelzpunkt des o-Nitrophenylhydrazons 136°.

Durch Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd wurde außerdem p-Nitrobenzalacetophenon[1]) vom Schmelzp. 160,5° (anstatt 162,5°) dargestellt.

Im Rückstand von der Oxydation der beiden Säuren fand sich viel Benzoesäure.

Die gewonnenen Ergebnisse erlauben schließlich auch, den Mechanismus der Reaktion, die von der Bernsteinsäure zum Acetaldehyd führt, restlos aufzuklären. Der Weg über die Fumarsäure ist aus den oben (S. 250) dargelegten Gründen unwahrscheinlich. Dagegen wird *Äpfelsäure*, wie wir fanden, mit großer Leichtigkeit und in reichlicher Ausbeute von H_2O_2 in Acetaldehyd umgewandelt. Daher wird der erste Eingriff in das Molekül der Bernsteinsäure auf Grund des für die Essigsäure erörterten Schemas in der Hydroxylierung einer Methylengruppe bestehen. Von den Reaktionswegen nach I und II (S. 251) wird I zu Malonaldehydsäure, II zu Oxalessigsäure führen. Oxalessigsäure liefert aber keine Spur von Acetaldehyd, sondern wird, wie vorauszusehen, zur Malonsäure abgebaut, die ebenfalls keinen Aldehyd — auch nicht Formaldehyd — entstehen läßt, da sie jedenfalls über Tartonsäure und Mesoxalsäure (bzw. Glyoxylsäure nach I) weiter umgesetzt wird.

Dagegen wird die aus Äpfelsäure nach I entstehende Malonaldehydsäure in Acetaldehyd und CO_2 zerfallen. Damit dürfte diese Reaktion in allen Punkten klar gestellt sein.

0,58 g Äpfelsäure wurden in 75 ccm 6-proc. Hydroperoxyd gelöst und tropfenweise zu der Suspension von 1,15 g Bleicarbonat in 60 ccm Wasser gegeben. Die 100 ccm Destillat wurden wie üblich jodometrisch titriert. Jodverbrauch 47,2 ccm $^n/_{10}$ = 0,0363 g Acetaldehyd. Das sind 19,1 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Der Aldehyd wurde noch qualitativ durch sein p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen, das nach der Ausfällung direkt bei 123° (anstatt 128°) schmolz.

Bei einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge Äpfelsäure, aber nur in 50 ccm 6-proc. H_2O_2-Lösung wurden 0,0268 g Acetaldehyd bestimmt. Nachdem 100 ccm überdestilliert waren, war alle Äpfelsäure umgesetzt. Äpfelsäure reagiert also viel rascher als Bernsteinsäure, bleibt aber in der Ausbeute an Aldehyd hinter ihr zurück (vgl. S. 249).

Wie bei allen Versuchen unter Anwendung von Bleicarbonat waren auch hier nur geringe Mengen H_2O_2 mit überdestilliert; der größte Teil erleidet katalytische Zersetzung.

---

[1]) B. 37, 1149 (1904).

Digitized by Google

3. Über die Spaltung des Di-oxyäthylperoxyds durch Alkalien;

von *Heinrich Wieland* und *Helene Rau.*

In der V. Mitteilung ist gezeigt worden[1]), daß das Anlagerungsprodukt von Hydroperoxyd an Acetaldehyd, anders als die analoge Verbindung des Formaldehyds, durch kalte Lauge restlos in Acetat und Acetaldehyd zerlegt wird, gemäß der Gleichung I:

$$\left.\begin{array}{l} H_3C.H(HO).C.O.O.C(OH)H.CH_3 \xrightarrow{NaOH} H_3C.COONa \\ \qquad + OHC.CH_3 + 2H_2O. \end{array}\right\} \quad (I)$$

Das niedere Homologe zerfällt unter den gleichen Umständen quantitativ in Ameisensäure (d. h. Formiat) und Wasserstoff. Bei Gegenwart von feinverteilten Metallen (Pd, Pt), vor allem auch von Silber, tritt diese zweite Reaktion auch beim Derivat des Acetaldehyds in erheblichem Umfang auf (II):

$$H_3C.H(HO).C.O.O.C(OH)H.CH_3 \longrightarrow 2H_3C.COOH + H_2. \quad (II)$$

Bei der Bedeutung, die wir dieser katalytischen Wirkung beimessen, hielten wir es für wünschenswert, die Reaktion quantitativ zu untersuchen und zu sehen, in welchem Grade Reaktion II gegenüber I bei Gegenwart von Silber beschleunigt wird. Es zeigte sich, daß der fördernden Wirkung durch das Metall beide Reaktionen teilhaftig werden. In der stark gekühlten Reaktionslösung erreichte der Umsatz nach II über 40 Proc. der Theorie, während er beim Arbeiten ohne Kühlung, bei durchschnittlich 15°, auf etwa 30 Proc. herunterging. Reaktion I hat demgemäß einen größeren Temperaturkoeffizienten als II.

Wie die nachfolgende Tabelle, in der die Resultate der Messungen zusammengefaßt sind, zeigt, wurde dafür, daß eine Umsetzung im heterogenen System vorliegt, bei der die Bedingungen an sich niemals vollkommen gleich gestaltet werden können, eine befriedigende Übereinstimmung erzielt.

Die analytischen Bestimmungen bestanden darin, daß der entwickelte Wasserstoff gemessen und die gebildete Säure durch Rücktitration der verwandten 2n-Lauge ermittelt wurde. Die

[1]) A. **331**, 313 ff. (1923).

Digitized by Google

nach II gebildete Säure errechnete sich aus dem aufgefangenen Wasserstoff, ihre Differenz gegenüber der Gesamtsäure war auf Konto der Reaktion I zu setzen und mußte der nicht nach II umgesetzten Menge des angewandten Peroxyds entsprechen, falls nicht eine weitere Reaktion in das Gesamtbild sich eindrängte. Dabei war an die Cannizzarosche Reaktion zu denken, deren katalytische Beschleunigung durch Silber von E. Müller[1]) festgestellt worden ist. Sie hätte aus dem nach I frei gemachten Aldehyd neue Säure erzeugen und so den Einblick in die Verhältnisse erschweren können. Jedoch spielt, wie wir durch besondere Prüfung feststellten, die Beschleunigung der Cannizzaroschen Reaktion gar keine Rolle, da bei einer 6—8fach höheren Aldehydkonzentration, als sie für unsere Versuche in Frage kommt, der Betrag der Säurebildung an sich sehr gering ist und durch metallisches Silber in kaum merklichem Maß erhöht wird. Überdies zeigen unsere Messungen mit ausreichender Genauigkeit, daß die Umsetzung des Peroxydes sich so gut wie restlos in die beiden Reaktionen I und II aufteilt.

1,6 g Acetaldehyd in 5 ccm Wasser und 3 ccm 2 n-NaOH. Nach $^3/_4$ Stunden Alkaliverbrauch bei + 15° 0,428 ccm $^n/_1$, bei − 7° 0,448 ccm. Beim gleichen Ansatz unter Zugabe von 0,16 g fein verteiltem Silber und bei öfterem Schütteln: bei + 15° 0,57 ccm, bei − 7° 0,57 ccm $^n/_1$-NaOH. Ohne Silber und Alkali wurden bei − 7° 0,34, 0,35, 0,35 ccm $^n/_1$-NaOH verbraucht.

Obwohl der Aldehyd frisch destilliert war, ist durch Autoxydation schon die den letzten Werten entsprechende Menge Essigsäure gebildet worden. Man sieht, daß die Cannizzarosche Reaktion, auch bei Gegenwart von Silber, kaum eine Rolle spielt.

Das für die alkalische Spaltung angewandte Di-oxyäthylperoxyd wurde durch 24-stündiges Stehenlassen eines Gemisches von frisch destilliertem Acetaldehyd (2 Mol) mit der äquivalenten Menge 3-proc. Hydroperoxyds (1 Mol) dargestellt. Für jeden Versuch wurden 0,6 g des Peroxyds (= 6 ccm der Lösung) verwendet, ferner jedesmal 0,16 g fein verteilten Silbers, wie es aus Silberoxyd durch Reduktion mit Acetaldehyd in kalter alkalischer Lösung gewonnen war.

Als Reaktionsgefäß diente ein kleiner Rundkolben von beiläufig 80 ccm Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen war. In der einen Bohrung stak ein Tropftrichter, in der anderen eine Capil-

[1]) A. 420, 254 (1920).

Digitized by Google

lare, die den Kolben mit einer Gasbürette verband. Es wurden jeweils die 0,16 g Silber und 6 ccm 2 n-NaOH in das Kölbchen eingebracht, hierauf setzte man den Stopfen auf und ließ nun unter dauerndem Umschütteln die Peroxydlösung eintropfen, bis die nach kurzem einsetzende Wasserstoffentwicklung zu Ende gegangen war. Nach $^3/_4$ Stunden wurden Luft und Wasserstoff aus dem Kolben durch zufließendes Wasser verdrängt, in dem Gasgemisch, dessen Volumen vorher abgelesen wurde, ermittelte man den Wasserstoff entweder durch Verbrennung mit überschüssiger Luft oder nach Absorption des Sauerstoffs in der Phosphorpipette aus der Differenz zwischen dem Anfangsvolumen und dem der so bestimmten Luft. Die Unterschiede waren gering, die Werte aus der direkten Bestimmung sind in der Tabelle angegeben.

Zur Bestimmung der entstandenen Essigsäure wurde der gesamte Kolbeninhalt mit n-Säure titriert, und zwar unmittelbar nach Beendigung des Versuchs, da schon nach 2-stündigem Stehen eine deutliche Verharzung des nach Reaktion I gebildeten Acetaldehyds unter Gelbfärbung eintritt.

Nr.	Temp.	H_2 in ccm red.	Gesamtsäure in ccm $^n/_1$ gef.	ber.	Säure nach II	nach I	nach I ber.	Umsatz n. II in Proc.
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	− 7°	47,9	7,07	7,06	4,28	2,79	2,78	43,5
2	− 7	38,7	6,55	6,64	3,46	3,09	3,18	35,1
3	− 7	45,85	7,4	6,96	4,09	3,31	2,87	41,9
4	+15	35,96	5,91	6,48	3,13	2,78	3,35	31,9
5	+14	27,45	6,0	6,15	2,45	3,55	3,70	24,9
6	+14	37,2	7,0	6,58	3,32	3,68	3,26	32,7

Kolumne IV gibt die Säuremenge an, die sich errechnet, wenn der Anteil der 0,6 g Peroxyd, der sich nicht proportional dem in Kol. II angegebenen Wasserstoff nach Reaktion II (Kol. V) umsetzt, nach Schema I reagiert. Die Zahlen unter VI entsprechen der Differenz III—V, die unter VII derjenigen von IV—V.

Um endlich noch einen Einblick zu erlangen in die Größe der Beschleunigung, welche die auch ohne Katalysator vor sich gehende alkalische Spaltung des Dioxyäthylperoxyds nach Reaktion I durch Silber erfährt, wurden noch einige vergleichende Versuche ohne Silberzusatz, aber im übrigen unter analogen Bedingungen, mit dem Peroxyd angestellt. Wie schon erwähnt, tritt ohne Metall Reaktion II überhaupt nicht in Erscheinung.

Aus der nachstehenden Übersicht geht hervor, daß bei tiefer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit weit geringer ist, als wenn fein verteiltes Silber zugegen ist, wir finden dort

Digitized by Google

(Kol. VI) den vierfachen Umsatz trotz der nebenherlaufenden Konkurrenzreaktion II.

Dagegen wird durch Temperaturerhöhung auf + 14° auch hier die Geschwindigkeit auf rund das Dreifache gesteigert.

Peroxyd	Temp.	ccm 2 n-NaOH	geb. Säure n/1	Reaktionsdauer
0,6 g	− 7°	5	0,7 ccm	45 Min.
0,6	− 7	5	0,8 „	45 „
0,6	− 6	5	0,74 „	45 „
0,6	+14	5	2,24 „	45 „
0,6	+14	5	2,34 „	45 „

Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde;

von *Julius v. Braun* und *Robert Sidney Cahn.*

III. Abhandlung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 31. Dezember 1923.)

Die in der I. Abhandlung[1]) mitgeteilten Beobachtungen über die thermische Spaltung der quartären Ammoniumhydroxyde von der allgemeinen Formel $R.N(CH_3)_3OH$ haben gezeigt, daß während diese Spaltung allgemein immer in zwei Richtungen, unter Bildung des gemischten tertiären Amins $RN(CH_3)_2$ und des Methylalkohols CH_3OH auf der einen und des Trimethylamins $(CH_3)_3N$ und Hydroxylkörpers R.OH (bzw. des ihm entsprechenden ungesättigten Stoffes), auf der anderen Seite verläuft, der Vorgang beim Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyd $C_6H_5(CH_2)_2N(CH_3)_3OH$ eine ganz einheitliche Form annimmt und mit 100 Proc. Ausbeute Styrol $C_6H_5CH=CH_2$ liefert; die Ursache dieser Ausnahmestellung der phenyläthylhaltigen

[1]) A. **382**, 1 (1911).

Digitized by Google

Base beruht augenscheinlich, wie eine Zusammenstellung zahlreicher Versuchsergebnisse ergab, auf der Tendenz zur Bildung einer dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung und auf dem dadurch bedingten besonders lockeren Sitz des Phenyläthylrestes bei der Hofmannschen Spaltungsreaktion. Gelegentliche, im Laufe der folgenden Jahre mit Homologen des Phenyläthyltrimethylammoniumhydroxyds von der Formel $C_6H_5CH_2CH_2N(R_3)OH$ (worin R C_2H_5, C_3H_7 usw. bedeutet) ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß tatsächlich der Rest $C_6H_5CH_2CH_2$ leichter bei der Destillation einer quartären Ammoniumverbindung austritt, als andere bekannte Kohlenwasserstoffreste und die hier zutage tretende treibende Kraft, der Tendenz zur Bildung einer zum Benzolkern benachbarten Doppelbindung äußert sich auch im Verhalten der von Karrer und Horlacher[1]) untersuchten Choline vom Typus $C_6H_5.CH_2.CH(CH_2OH).N.(CH_3)_3OH$: sie zerfallen völlig glatt unter Bildung des Zimtalkohols

$$C_6H_5CH{=}CH.CH_2OH$$

(bzw. seiner Analoga), während alle anderen Choline Spaltungsprodukte anderer Art liefern.[2])

Eine präparative Verwertung des glatten Zerfalls von phenyläthylhaltigen Ammoniumbasen kam nicht in Betracht, so lange das Phenyläthylamin, der Phenyläthylalkohol und die Phenyläthylhalogenide schwer zugängliche Stoffe waren. Nachdem aber die katalytische Hydrierung des Benzylcyanids das Phenyläthylamin und Diphenyläthylamin ungemein leicht zugänglich gemacht hatten[3]), nachdem sich ferner herausgestellt hatte, daß beide Basen einen zwar nicht quantitativen, aber doch recht glatten Übergang zum Phenyläthylchlorid gestatten, lag es nahe, sich die Frage vorzulegen, ob der erwähnte Zerfall nicht gelegentlich benutzt werden kann, um auf anderen Wegen schwer oder gar nicht zugängliche tertiäre Basen zu gewinnen. Daß dies der Fall sein muß, zeigt eine kurze Überlegung: überall dort, wo ein Chlorid oder Bromid RBr mit einer sekundären Base HNR_2' wegen bevorzugter Bildung eines

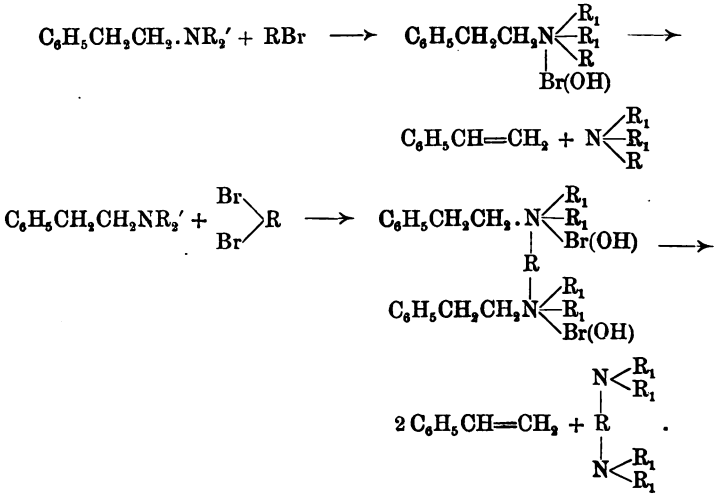
[1]) Helv. 5, 571 (1922).

[2]) K. H. Meyer u. H. Hopf, B. 54, 2274 (1921); J. v. Braun und Schirmacher, B. 56, 1845 (1923); J. v. Braun, B. 56, 2178 (1923).

[3]) J. v. Braun, G. Blessing u. F. Zobel, B. 56, 1988 (1923).

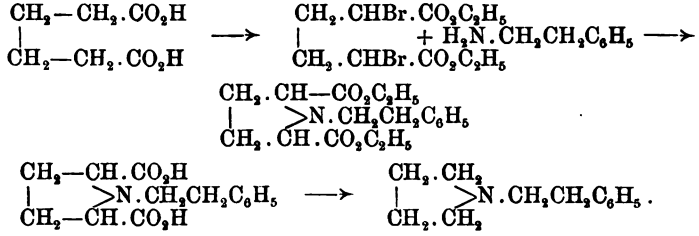
Digitized by Google

quartären Produktes $R_2.N(Br)R_2'$ nicht glatt reagiert, oder wo ein Dichlorid oder Dibromid Br—R—Br mit einer sekundären Base HNR_2' vorwiegend unter Ringbildung $[R{=}N(Br)R'_2]$ in Reaktion tritt, muß es voraussichtlich gelingen, wenn man erst aus $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ und HNR_2' das tertiäre Amin $C_6H_5CH_2CH_2NR_2'$ synthetisiert, weiterhin im Sinne der Gleichungen:



ans Ziel zu kommen.

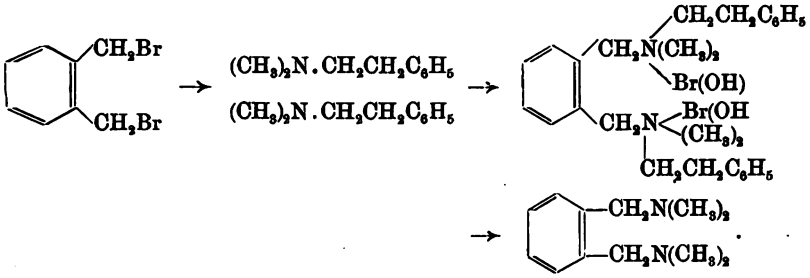
Wir haben die Richtigkeit unserer Überlegung an 3 Beispielen geprüft. Phenyläthylpyrrolidin, für das wir bei dieser Gelegenheit eine von der Adipinsäure ausgehende Darstellungsmethode ausgearbeitet haben:



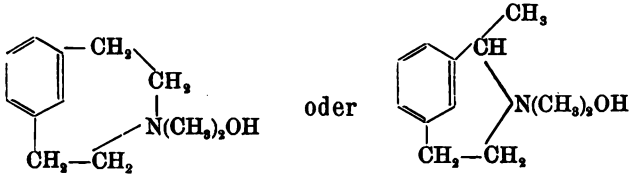
geht nach der Addition von Jodmethyl, Behandlung mit Silberoxyd und Destillation in Styrol und N-Methylpyrrolidin $(CH_2)_4{>}N.CH_3$ über, das bekanntlich beim Methylieren von Pyrrolidin nur in ganz untergeordneter Menge neben Dimethylpyrrolidiniumjodid entsteht.

Digitized by Google

Tetramethyl-o-Xylylendiamin, das sich auch nicht spurenweise bildet, wenn man o-Xylylenbromid auf Dimethylamin einwirken läßt, konnten wir mit Leichtigkeit fassen, als wir Dimethylphenyläthylamin und o-Xylylenbromid (für das wir bei dieser Gelegenheit auch eine neue Darstellungsmethode ausgearbeitet haben) in Reaktion brachten:



Endlich stellten wir fest, daß das aus 1,5-Dibrompentan und Dimethylphenyläthylamin entstehende diquartäre Produkt $C_6H_5(CH_2)_2.N(Br)(CH_3)_2—(CH_2)_5—N(Br)(CH_3)_2.(CH_2)_2.C_6H_5$ nach dem Ersatz des Broms durch Hydroxyl auch glatt Styrol liefert und das aus Dibrompentan und Dimethylamin nicht zu erhaltende Tetramethylcadaverin $(CH_3)_2N—(CH_2)_5—N(CH_3)_2$ entstehen läßt, wenn hier auch der Zerfall durch eine eigenartige Nebenreaktion kompliziert wird: es wird unter weiterem Abbau des Moleküls in sehr erheblicher Menge Dimethylamin gebildet, dessen Entstehung bei der Hofmannschen Spaltung bislang nur in einem einzigen Fall beobachtet zu sein scheint[1]): beim Zerfall derjenigen Base, die aus m-Xylylencyanid durch Reduktion und weitere erschöpfende Methylierung gewonnen wurde und aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel:



besitzt. Diese 2 Beobachtungen zeigen, daß der Abbau quartärer Basen unter Umständen noch von Komplikationen be-

[1]) J. v. Braun, L. Karpf u. W. v. Garn, B. 53, 98 (1920).

Digitized by Google

gleitet sein kann, auf die bisher vielleicht nicht genügend geachtet worden ist und deren Studium erst das Bild der Hofmannschen Reaktion völlig abrunden wird. Im übrigen folgt aber aus unseren Versuchen, daß der Phenyläthylrest an quartären Basen tatsächlich diejenige Hilfsrolle übernimmt, die wir von ihm erwartet haben, und wir zweifeln nicht, daß sich im Bereich der organischen Chemie zahlreiche Fälle bieten werden, in denen man zur Synthese tertiärer Amine den neuen Weg mit Vorteil wird benutzen können.

Beschreibung der Versuche.

Bezüglich der *Darstellung des Phenyläthylamins* sei auf die kürzlich erfolgte genaue Beschreibung[1]) hingewiesen. Ganz so wie die Benzoylverbindung dieser primären Base beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid β-Phenyläthylchlorid liefert[2]), kann man auch das Benzoylderivat des als Begleitprodukt des Phenyläthylamins entstehenden Di-phenyläthylamins

$$(C_6H_5CH_2CH_2)_2NCOC_6H_5$$

durch Verschmelzen mit PCl_5, 3-stündiges Erhitzen der Schmelze auf 160°, Überdestillieren im Vakuum (wobei die Temperatur allmählich bis über 120° steigt), Versetzen mit Wasser und Verseifen mit konz. Salzsäure mit fast 60 Proc. Ausbeute zum Phenyläthylchlorid abbauen, so daß es für die Gewinnung des letzteren keinen Unterschied ausmacht, ob die katalytische Benzylcyanidreduktion mehr in der Richtung der primären oder mehr in der Richtung der sekundären Base geleitet wird, was namentlich durch Änderung der Konzentrationsverhältnisse erreicht werden kann. Mit Dimethylamin[3]), Diäthylamin und anderen sekundären Basen setzt sich das Phenyläthylchlorid glatt, ohne gleichzeitige Bildung von quartären Verbindungen um.

Versuche in der Pyrrolidinreihe.

Um zum N-Phenyläthyl-α-α'-dicarbonsäureäthylester des Pyrrolidins zu gelangen, setzt man am besten Phenyläthylamin

---

[1]) a. a. O. [2]) J. v. Braun, B. 44, 2867 (1911).
[3]) Vgl. B. 43, 3211 (1910).

Digitized by Google

(3 Mol) mit der Mesoform des $\alpha\alpha'$-Dibromadipinsäureesters vom Schmelzp. 66° (1 Mol) in Gegenwart der dem Ester gleichen Gewichtsmenge Chloroform um; die Komponenten werden unter Eiskühlung zusammengebracht, die Reaktion wird durch zeitweiliges Herausnehmen aus dem Kühlbad gefördert und schließlich durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Man destilliert von der dicken Krystallmasse das Chloroform ab, setzt verdünnte Salzsäure und Äther zu, macht die saure Lösung alkalisch, äthert das abgeschiedene Öl aus, trocknet und fraktioniert. Dabei verflüchtigt sich unter 13 mm bis 120° (Hauptmenge um 90°) Phenyläthylamin, von 210—220° in 75 Proc. Ausbeute das Pyrrolidinesterderivat und es hinterbleibt in einer dem dritten Teil dieses Esters entsprechenden Menge ein dickes, erst um 270°, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung siedendes Öl, das sich als der Diäthylester der α,α'-Diphenäthyldiaminoadipinsäure

$$C_2H_5OCO.CH(NHCH_2CH_2C_6H_5).CH_2.CH_2.CH(NH.CH_2CH_2C_6H_5)CO.OC_2H_5$$

erweist und dessen Bildung durch Verschiebung der Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien zugunsten des Phenyläthylamins natürlich stark gefördert werden kann. Beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischem Alkali, Abdestillieren des Alkohols und schwachem Ansäuern gewinnt man die freie Säure, die sich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löst und in langen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 118° krystallisiert.

0,1387 g Subst.: 9,4 ccm N (27°, 736 mm).
$C_{32}H_{28}O_4N_2$ Ber. N 7,29 Gef. N 7,45.

Der Phenyläthylpyrrolidindicarbonsäureäthylester geht beim nochmaligen Destillieren im wesentlichen unter 14 mm bei 212 bis 214° als schwach gefärbte, zähe Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch über.

0,2190 g Subst.: 0,5423 CO_2, 0,1524 H_2O.
$C_{18}H_{25}O_4N$ Ber. C 67,67 H 7,73
Gef. „ 67,53 „ 7,71.

Die Verbindung bildet ein öliges Chlorhydrat, Pikrat, Jodmethylat, dagegen ein festes, bei 160—161° unter Zersetzung schmelzendes Platinsalz.

0,1922 g Subst.: 0,0360 Pt.
$C_{36}H_{52}O_4N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 18,63 Gef. N 18,72.

Digitized by Google

Mit wäßrig-alkoholischem Alkali wird der Ester sehr schnell verseift; die nach dem Verdampfen des Alkohols und nicht zu starkem Ansäuern in fast theoretischer Ausbeute sich abscheidende *N-Phenyläthyl-αα'-pyrrolidindicarbonsäure* stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin sie ebenso wie in kaltem Alkohol schwer löslich ist, einen feinen farblosen Krystallbrei dar, färbt sich um 215° braun und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung.

0,1689 g Subst.: 0,4411 CO_2, 0,1128 H_2O.

$C_{14}H_{17}O_4N$	Ber. C 63,80	H 6,50
	Gef. „ 63,60	„ 6,63.

In überschüssigen Mineralsäuren löst sich die Verbindung auf. Dampft man die Lösung in Salzsäure ein, so gewinnt man infolge der Dissoziation nur die Aminodicarbonsäure zurück. Man kann das Chlorhydrat aber fassen, wenn man mit alkoholischer Salzsäure und etwas Äther arbeitet. Es schmilzt bei 177—178°.

0,1236 g Subst.: 0,0594 AgCl.

$C_{14}H_{18}O_4NCl$	Ber. Cl 11,91	Gef. Cl 11,83.

Die Trockendestillation der Phenäthylpyrrolidindicarbonsäure, die man, wie uns vergleichende Versuche zeigten, am besten in luftverdünntem Raum und ohne Zusatz von Natronkalk vornimmt, liefert bei 11 mm ein ziemlich einheitlich von 120° bis über 130° siedendes Destillat. Man unterbricht das Erhitzen, wenn die Temperatur der Dämpfe anfängt, über 140° zu steigen, da das weitere Erhitzen des dunklen Rückstandes das Auftreten von Zersetzungsdämpfen bedingt, und fraktioniert das Übergegangene noch einmal, wobei fast alles (40 Proc. der Theorie) unter 21 mm bei 138—139° als leichtbewegliches, basisch riechendes Öl übergeht.

0,1609 g Subst.: 0,4852 CO_2, 0,1387 H_2O.

$C_{12}H_{17}N$	Ber. C 82,21	H 9,79
	Gef. „ 82,23	„ 9,45.

Das Phenyläthylpyrrolidin, das sich identisch erweist mit einem aus 1,4-Dibrombutan und Phenyläthylamin in der mehrfach früher beschriebenen leichten Weise, aber natürlich auf viel teuererem Wege darstellbaren Präparat, liefert ein wenig kry-

Digitized by Google

stallisationsfreudiges, in Alkohol sehr leicht lösliches Chlorhydrat, ein aus Alkohol gut krystallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 139—140°

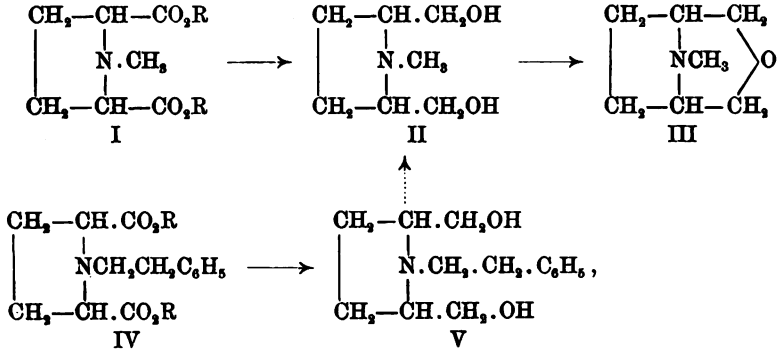
0,1208 g Subst.: 14,84 ccm N (26°, 735 mm).
$C_{18}H_{20}O_7N_4$ Ber. N 13,86 Gef. N 13,56

und vereinigt sich mit Jodmethyl leicht zu einem schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslichen Jodmethylat vom Schmelzp. 143°.

Setzt man das Jodmethylat mit Silberoxyd um, filtriert und destilliert unter gewöhnlichem Druck, so erhält man, ohne daß ein Rückstand zurückbleibt, ein trübes Destillat, dem nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther reines Styrol in 60 Proc. übersteigender Menge entzogen werden kann. Die salzsaure Lösung enthält reines N-Methylpyrrolidin, das nach dem Konzentrieren mit konz. Lauge abgeschieden und durch den Siedepunkt (78°) und das charakteristische,[1]) sich durch Dimorphismus auszeichnende Pikrat identifiziert wurde.

Die glatte Abstoßung des Phenyläthylrestes im Methylphenäthylpyrrolidiniumhydroxyd läßt das Gleiche für zahlreiche analoge Pyrrolidinderivate erwarten, z. B. auch für die α,α'-Dioxymethylverbindung.

Mit Rücksicht darauf, daß der N-Methyl-α,α'-pyrrolidindicarbonsäureester I nur mit verschwindend geringer Ausbeute in das basische Glykol II verwandelt werden kann und daß infolgedessen die Gewinnung des N-Methylmorphopyrrolidins III kaum zu bewältigende Schwierigkeiten bietet[2]),



[1]) Löffler und Freytag, B. 42, 3427 (1909).
[2]) J. v. Braun und J. Seemann, B. 56, 1840 (1923).

Digitized by Google

mit Rücksicht ferner darauf, daß beim Ersatz des Methyls in I durch größere Reste wie Phenyl und Benzyl die Reduktion viele Male glatter verläuft, haben wir geprüft, ob nicht für die Synthese des Methylmorphopyrrolidins der über IV, V und II verlaufende Weg gute Chancen eröffnet. Leider ist das nicht der Fall, denn wenn auch die Reduktion der Carboxäthylgruppen in IV etwas glatter als in I verläuft, so zeigt sich doch überraschenderweise, daß auch hier die Glykolbildung gegenüber der Verseifung ganz in den Hintergrund gedrängt wird, so daß eine ergiebige Darstellung von V kaum in Frage kommen dürfte.

Man kann die Verbindung V fassen, wenn man den Ester IV in der üblichen Weise mit etwa der doppelten Gewichtsmenge Natrium (25 Atome) und Alkohol behandelt, ansäuert, von Alkohol befreit und stark alkalisch macht. Das α,α'-Dioxymethyl-N-phenyläthylpyrrolidin scheidet sich in flüssiger Form ab und stellt nach dem Überdestillieren, wobei es unter 13 mm um 225° übergeht, eine sehr zähe, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, die sich allmählich gelbbraun färbt.

0,2025 g Subst.: 0,5327 g CO_2, 0,1658 g H_2O.

$C_{14}H_{21}O_2N$	Ber.	C 71,41	H 9,01
	Gef.	„ 71,74	„ 9,10.

Es liefert ein aus Alkohol gut krystallisierendes Chlorhydrat vom Schmelzp. 127—129°

0,0951 g Subst.: 0,0499 g AgCl.

$C_{14}H_{22}NO_2Cl$	Ber. Cl 13,05	Gef. Cl 12,96

ein viel weniger gut krystallisierendes Pikrat von nicht ganz scharfem Schmelzp. (108—111°) und ein öliges Jodmethylat. Die Ausbeute betrug bei einer Anzahl von Versuchen 4 bis 6 Proc. und konnte nur einmal auf etwas über 7 Proc. gebracht werden, so daß wir die weiteren auf III hinzielenden Versuche einstweilen abgebrochen haben.

Versuche in der Xylylenreihe.

Das Arbeiten mit o- und m-Xylol und den sich von ihnen ableitenden Seitenketten-bromderivaten hat neuerdings dadurch eine sehr unangenehme Erschwerung erlitten, daß keiner der beiden Kohlenwasserstoffe heute mehr ganz rein in den Handel kommt. Glücklicherweise bietet die Gewinnung der Tolunitrile aus den leicht rein zu fassenden Toluidinen und ihre katalytische Hydrierung einen guten Ersatz, denn man kann die Umsetzungen,

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH_2} \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_3}_{CN} \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2NH_2} \rightarrow$$

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2OH} \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_3}_{CH_2Br} \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_2Br}_{CH_3Br},$$

Digitized by Google

die zu ganz einheitlichen Endprodukten führen, recht einfach bewerkstelligen.

Um auf diesem Wege o-Xylylenbromid zu gewinnen, hydriert man o-Tolunitril mit Nickel und Wasserstoff möglichst ohne Lösungsmittel[1]), setzt das o-Tolubenzylamin mit salpetriger Säure zum Alkohol um (Ausbeute über 90 Proc.), verwandelt diesen durch mehrstündiges Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in o-Xylylbromid (Ausbeute 80 Proc.) und läßt in dieses bei 130—135° 1,2 Mol. Brom eintropfen. Wenn man dann das Reaktionsprodukt direkt destilliert, so verflüchtigt sich im Vakuum bis 110° nur ganz wenig Xylylbromid, und es geht das Ganze unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes um 150° als fast farbloses, schnell erstarrendes Öl über, das nach dem Lösen in Chloroform und Zusatz von kaltem Alkohol mit einer um 60 Proc. liegenden Ausbeute völlig einheitliches o-Xylylenbromid (Schmelzp. 95°) liefert.

Die Vereinigung des Dimethylphenyläthylamins mit dem Bromid muß, da sonst sekundäre Spaltungen der diquartären Verbindung eintreten, unter Eiskühlung und am besten in Gegenwart der gleichen Gewichtsmenge Chloroform vorgenommen werden. Die bald einsetzende Krystallabscheidung ist nach 4 bis 5 Stunden zu Ende, und durch Äther wird in quantitativer Ausbeute das farblose, analysenreine Bromid (Formel S. 265) gefällt, das bei 206° schmilzt und sich in Wasser ziemlich schwer löst.

0,1216 g Subst.: 0,0823 g AgBr.

$C_{28}H_{38}N_2Br_2$ Ber. Br 28,43 Gef. Br 28,80.

Nach der Behandlung mit Silberoxyd und Filtrieren wird bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Flüssigkeit sich schon bald unter Abscheidung eines Öls zu trüben beginnt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen übergeht. Dem mit Salzsäure versetzten Destillat entzieht Äther reines Styrol, dessen Menge nach Abdestillieren des Äthers 65 Proc. der Theorie beträgt, bei der Flüchtigkeit des Styrols mit Ätherdämpfen also sicher noch größer sein muß. Die aus der sauren Lösung freigemachte Base, deren Menge auch über 60 Proc. beträgt, siedet

[1]) Vgl. B. 56. 1188 (1923).

Digitized by Google

unter 14 mm bei 98—106° und erweist sich als das fast reine Tetramethylxylylendiamin, dem allerdings eine kleine Menge eines stickstoffärmeren Amins — vielleicht des Alkamins $OH.CH_2.C_6H_4.CH_2N(CH_3)_2$ oder des Dimethylphenyläthylamins — beigemengt ist. Dieses kann durch vorsichtiges Fraktionieren restlos entfernt werden und man erhält das Diamin als farbloses, bei 105—106° (14 mm) siedendes, schwach basisch riechendes Öl.

0,1976 g Subst.: 24,2 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{12}H_{20}N_2$ Ber. N 14,57 Gef. N 14,30.

Das Pikrat ist in Alkohol schwer löslich und stellt dünne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187—188° dar.

0,1598 g Subst.: 23,8 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{24}H_{26}O_{14}N_8$ Ber. N 17,23 Gef. N 17,14.

Das sich leicht bildende Jodmethylat ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und stellt farblose, bei 219° unter Zersetzung schmelzende Nadeln dar.

0,1289 g Subst.: 0,1278 AgJ.

$C_{14}H_{26}N_2J_2$ Ber. J 53,33 Gef. J 53,59.

Versuche in der Pentamethylenreihe.

1,5-Dibrompentan und Dimethylphenyläthylamin wirken aufeinander in der Kälte nur äußerst langsam ein; auf dem Wasserbade findet schnelle Einwirkung statt und das homogene Gemisch verwandelt sich ziemlich bald in eine glasartige Masse, auf der sich eine leichtbewegliche Flüssigkeit befindet. Die Menge dieser letzteren nimmt auch nach längerer Zeit nicht ab, so daß es für die Umsetzung genügt, etwa 2 Stunden zu erwärmen. Man gießt das leichtflüssige Öl von dem glasartigen Bodensatz ab, löst diesen in heißem Alkohol und läßt unter Zusatz von etwas Äther erkalten. Dabei scheidet sich in 50 Proc. Ausbeute das reine diquartäre Bromid (Formel S. 265, Mitte) ab, das bei 119° erweicht und bei 121° schmilzt.

0,1448 g Subst.: 0,1035 AgBr.

$C_{25}H_{46}N_2Br_2$ Ber. Br 30,26 Gef. Br 30,42.

Digitized by Google

Im Filtrat und in der leichtflüssigen Schicht ist etwas von einer ungesättigten Base und daneben in recht erheblicher Menge Dimethylphenyläthylamin enthalten, so daß offenbar ein Teil der tertiären Base auf das Dibrompentan bromwasserstoffentziehend wirkt. Die Umsetzung des diquartären Bromids mit Silberoxyd, die Destillation und das Ausziehen des angesäuerten Destillats mit Äther ergab wiederum mit rund 60 Proc. Ausbeute Styrol. Beim Alkalischmachen der sauren Lösung schied sich Tetramethylpentamethylendiamin ab, das schon früher[1]) in geringer Menge von dem einen von uns aus Hexamethylpentamethylendiammoniumhydroxyd und ferner von Clarke[2]) durch Trockendestillation des entsprechenden Sulfids isoliert worden war. Es zeigte den richtigen Siedepunkt (193 bis 194°) und wurde durch das schwerlösliche Pikrat vom Schmelzp. 149° identifiziert.

0,1032 g Subst.: 16,4 ccm C (22°, 741 mm).

$C_{21}H_{27}O_{14}N_8$ Ber. N 18,23 Gef. N 18,29.

Die Ausbeute am Tetramethylpentamethylendiamin beträgt nicht mehr als 25 Proc. Destilliert man die alkalische Flüssigkeit nach dem Ausäthern des Diamins, fängt das Destillat in Salzsäure auf und dampft ein, so erhält man mit über 40 Proc. betragender Ausbeute reines Dimethylaminchlorhydrat, das, wie schon eingangs erwähnt, seine Entstehung einer ihrem Wesen nach noch unerforschten Begleiterscheinung des Hofmannschen Ammoniumzerfalls verdankt.

---

[1]) A. **386**, 273 (1911). [2]) J. Ch. S. **103**, 1689 (1913).

Digitized by Google

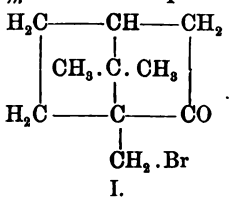
Die Konstitution des sogenannten β-Bromcamphers.

von *P. Lipp* und *F. Lausberg.*

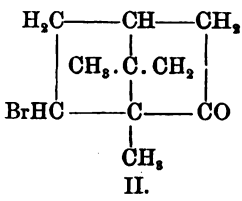
[Aus dem organ. chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Aachen][1].

(Eingelaufen am 10. Januar 1924.)

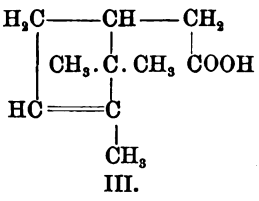
Außer dem gewöhnlichen, eingehend studierten α-Bromcampher, von dem wir zwei stereoisomere Formen kennen[2], existiert noch ein zweiter, strukturisomerer Monobromcampher, dem seine Entdecker[3] die Bezeichnung „β"-Bromcampher gaben. Sie diskutierten für diese Verbindung zwei Formeln I und II[4] und hielten davon II für die wahrscheinlichere, besonders deshalb, weil der „β"-Bromcampher mit alkoholischem Kali in α-Campholen-



I.



II.



III.

säure (III) übergeführt werden kann[5]. In neuerer Zeit waren

[1]) Vorläufige Mitteilung s. J. pr. **105**, 55 (1922) (Bredt-Jubiläumsheft) u. Z. ang. **36**, 511 (1923). Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft schulden wir für Gewährung von Mitteln für diese Untersuchung aufrichtigen Dank.

[2]) Vgl. Lowry, Steele u. Burgess, Soc. **121**, 635 (1922).

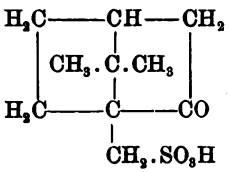
[3]) Armstrong u. Lowry, Proc. **17**, 244 (1901) und M. O. Forster, Proc. **17**, 245 (1901).

[4]) In beiden Formeln nimmt das Bromatom eine β-Stellung zur Carbonylgruppe ein. Rein formell ist sogar noch ein dritter „β"-Bromcampher denkbar, so daß der Buchstabe β nicht eindeutig ein bestimmtes Campherderivat bezeichnen kann. Wir nennen daher eine Verbindung der Formel I nach dem Vorschlage Bredts [A. **395**, 35 (1913)] ω-Bromcampher, der Formel II 2-Bromcampher.

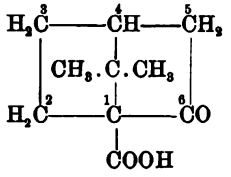
[5]) Soc. **81**, 270 (1902).

Digitized by Google

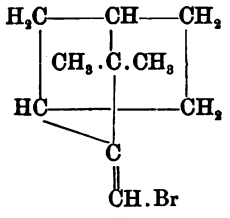
dagegen Tatsachen bekannt geworden, die wieder mehr für die Formel I des „β"-Bromcamphers sprechen. Die Reychlersche Camphersulfonsäure (IV), aus der „β"-Bromcampher dargestellt wird, konnten nämlich Wedekind, Schenk und Stüsser[1]) als ein ω-Derivat des Camphers charakterisieren, indem sie einen direkten Abkömmling dieser Sulfosäure mit Salpetersäure zur Ketopinsäure (V) abbauten. Die Ketopinsäure ist aber trotz ihrer großen Beständigkeit[2]) als β-Ketonsäure aufzufassen, in welcher das Kohlenstoffatom 1 durch seine besonderen Bindungsverhältnisse als Brückenkopf die normalen Funktionen des zwischen —CO und —COOH-Gruppe gelegenen Methylenkohlenstoffs eben eingebüßt hat. Den sicheren Beweis dafür verdanken wir G. Komppa, der das Produkt der Säurespaltung der Ketopinsäure, die Pinophansäure, synthetisierte.[3])



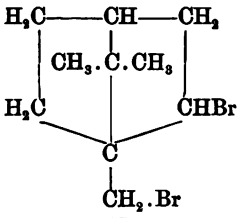
IV.



V.



VI.



VII.

[1]) Stüsser, Dissertation Universität Straßburg 1910; E. Wedekind, D. Schenk u. R. Stüsser, B. **56**, 633 (1923).

[2]) Unter bestimmten Bedingungen gelingt es doch, die Ketonspaltung zu erzwingen (Wedekind u. Weinand, B. 55, 245 (1922) u. D.R.P. Nr. 287796 v. 13.IX. 1915); das dabei zunächst zu erwartende Produkt ist allerdings kein „Nor"- sondern ein „Apo"-Campher, da man mit dem Präfix „nor" ein vollkommen entmethyliertes Produkt zu bezeichnen pflegt. (Vgl. Aschan, Alicyclische Verbindungen S. 886). Daran ändert auch die von Semmler gelegentlich (z. B. B. **40**, 4465 (1907)) in anderem Sinne angewandte Bezeichnungsweise nichts.

[3]) B. **44**, 1536 (1911). Dort findet sich auch die Konstitutionsfrage eingehend erörtert, die viel verwickelter ist, als es nach den Darlegungen von Wedekind und Mitarbeitern den Anschein gewinnt.

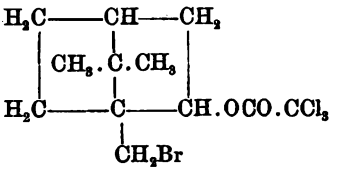
Digitized by Google

Der Rückschluß von der Konstitution der Reychlerschen Camphersulfosäure auf diejenige des „β"-Bromcamphers ist jedoch, worauf der eine von uns schon hingewiesen hat[1]), nicht ohne weiteres zulässig, da die Bildung des „β"-Bromcamphers aus dem Bromid der Sulfosäure durch thermische Zersetzung unter SO_2-Verlust erfolgt, wobei ein Stadium mit freien Valenzen auftritt, also Umlagerungen nicht ausgeschlossen sind. Um die Frage nach der Stellung des Halogenatoms im „β"-Bromcampher endgültig zu entscheiden, schlugen wir den umgekehrten Weg ein und suchten ihn selbst oder ein direktes Derivat davon aus einem Ausgangsmaterial zu gewinnen, das bereits ein Bromatom am ω-Kohlenstoff trägt. Als solches schienen uns geeignet das ω-Bromcamphen (VI) und das ω-2-Dibromcamphan (VII).[2]) Wir versuchten zunächst, nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum eine organische Säure an Bromcamphen zu addieren und so zu einem gebromten Isoborneol- bzw. Borneolester zu gelangen. Essigsäure ist dazu nach den Beobachtungen von Langlois[3]) ungeeignet. Mit der sehr weitgehend dissoziierten Trichloressigsäure[4]) gelangten wir jedoch glatt zum Ziel. Fünfzehnstündiges Digerieren des ω-Bromcamphens mit einem großen Überschuß an Trichloressigsäure bei rund 40° liefert in befriedigender Ausbeute ein ausgezeichnet krystallisierendes Trichloracetat $C_{12}H_{16}O_2Cl_3Br$, dem wir aus Analogiegründen Formel VIII beilegen. Es wurde in zwei, offenbar stereoisomeren Formen vom Schmelzp. 80° und 102° erhalten. Gegen seine Auffassung als einfache Molekülverbindung spricht seine große Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren, sowie die Tatsache, daß es sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren läßt. Wider Erwarten ließ sich nun dieser Ester nicht zu dem zugrundeliegenden ω-Bromborneol bzw. -Isoborneol verseifen, das durch Oxydation in den gesuchten ω-Bromcampher hätte übergeführt werden können, sondern er erlitt bei energischer Behandlung mit Alkali oder besser mit Natriumamalgam eine sehr merkwürdige Aufspaltung zu einem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, einem intensiv würzig riechenden Öle, dessen Semicarbazon bei 160—162° schmilzt.

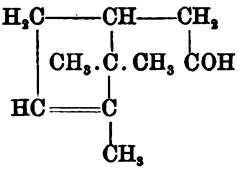
[1]) J. pr. **105**, 56 Anm. 3 (1922).
[2]) Vgl. ebenda. Dort weitere Literaturangaben.
[3]) A. Ch. **12**, 250 (1919).
[4]) Vgl. Nernst und Hohmann, Ph. Ch. **11**, 352 (1893).

Digitized by Google

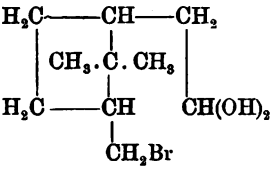
Sowohl gegen Säuren als gegen Alkalien ist er empfindlich und verharzt infolgedessen bei seiner Darstellung teilweise. Sogar die Oxydation mit alkalischer Silberlösung führte bislang zu keinem Resultat; doch gelang seine Identifizierung mit dem



VIII.



IX.



X.

α-Campholenaldehyd (IX) von *Ciamician* und *Silber*[1]) durch Überführung in die entsprechende Hydroxamsäure nach der Methode von Angeli. Ob bei der Spaltung des ω-Brom-isobornyl-trichloracetats das ω-Bromisoborneol selbst als Zwischenstufe durchlaufen wird, kann erst entschieden werden, wenn wir die Eigenschaften dieses Alkohols kennen.[2]) Die Reaktion braucht nicht unbedingt diesen Verlauf zu nehmen; vielmehr kann auch hier, wie in manchen anderen Fällen[3]), intermediär eine

[1]) B. 43, 1340 (1910).

[2]) Eine Möglichkeit zu seiner Gewinnung besteht vielleicht in der Verseifung des ω-Brom-isobornyl-formiats. Als solches spreche ich die von E. Schmidt, Schumacher und Asmus [B. 56, 1241 (1923)] aus Camphen, Bromtrinitromethan und Ameisensäure gewonnene Verbindung $C_{10}H_{16}(OCOH)Br$ an. P. L.

[3]) Vgl. z. B. P. Lipp, B. 53, 773 (1920). Den Ausführungen von Ruzicka und Liebl [Helv. 6, 280 (1923)] entnehme ich, daß sich diese Autoren mit der Zulassung einer gleichzeitigen Tricyclenbildung und Aufspaltung meiner Auffassung vom Übergang des Isoborneols in Camphen nähern. Auch die freiere Vorstellung über Zwischenphasen mit nicht ausgeglichenen Valenzen gibt meines Erachtens ein genügend klares Bild des Reaktionsverlaufs. Daß ich übrigens als erster die Unmöglichkeit einer Zwischenbildung von Tricyclen beim Übergang von Isobornol in Camphen experimentell nachgewiesen habe, scheint mir aus der Darstellung von Meerwein und Montfort [A. 435, 208 (1923)] nicht klar hervorzugehen. P. L.

Digitized by Google

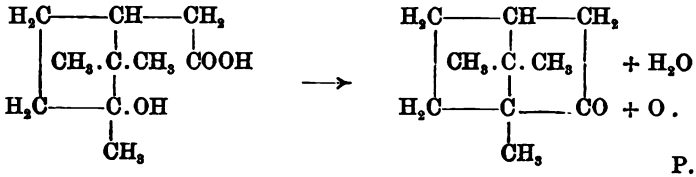
Phase mit nicht ausgeglichenen Valenzen auftreten, welche die Ringspaltung zwischen C-Atom 1 und 6 (X) durch Alkali erleichtert. Dafür, daß man in zweiter Phase durch Bromwasserstoffentzug aus einem, am ω-Kohlenstoff substituierten Camphanderivat in die Campholenreihe gelangt, besteht eine Analogie in dem Übergang der nun als ω-Derivat erkannten Reychlerschen Camphersulfosäure in α-Campholensäure bei der Kalischmelze.[1]) Auch für den umgekehrten Vorgang, die Rückbildung des Camphoceansystems aus α-Campholensäure, liegt bereits ein Beispiel vor; so konnten Chandrasena und Ingold α-Campholensäure durch lang andauerndes schwaches Erwärmen mit Silberoxyd und Kalk in wäßriger Suspension zum Teil in Campher überführen.[2])

Da also unsere Bemühungen, zum ω-Bromborneol bzw. -isoborneol zu gelangen, einstweilen erfolglos waren, suchten wir das ω-2-Dibromcamphan oxydativ abzubauen in der Hoffnung, daß infolge der verschiedenen Haftfestigkeit der beiden Bromatome bei Oxydation in saurer Lösung das ω-ständige Halogenatom erhalten bleibt, während zwischen C-Atom 2 und 3 Ringsprengung und Ausbildung zweier Carboxylgruppen eintritt; es müßte also eine ω-Bromcamphersäure der Formel XI entstehen.

---

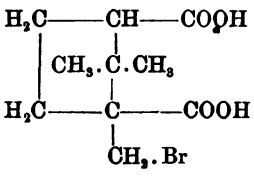
[1]) Bredt, Rochussen und Heusch, B. 35, 1290 Anm. 1 (1902).

[2]) Soc. 121, 1552 (1922). Die dort gemachte Annahme der Zwischenbildung einer trans-Dihydrocampholensäure ist allerdings nicht zulässig; denn bei einer Nachprüfung dieses Versuchs mit einer durch Sabatier-Katalyse gewonnenen Campholansäure, welche das von den englischen Autoren angenommene Stereoisomere der Mahla-Tiemannschen Dihydrocampholensäure darstellt [P. Lipp, B. 55, 1883 (1922)], konnte ich keine Spur Campher feststellen. Für viel wahrscheinlicher als eine Hydrierung der Campholensäure, die ohnehin nur ziemlich schwer erfolgt, halte ich eine Wasseranlagerung und nachherige Abspaltung von H_2O_2, das unter dem Einfluß des Silberoxyds sofort in Wasser und Sauerstoff zerfällt, wenn man überhaupt ein definiertes Zwischenprodukt annehmen will:

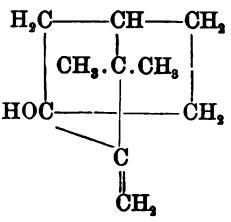


P. L.

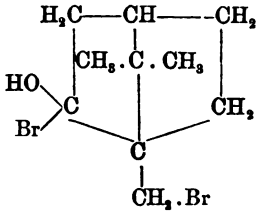
Digitized by Google



XI.



XII.



XIII.

In der Tat liefert ω-2-Dibromcamphan bei der Salpetersäureoxydation in reichlicher Menge eine allerdings nur schwer zu isolierende Säure $C_{10}H_{15}O_4Br$, die sich in allen Stücken identisch erwies mit der auch aus „β"-Bromcampher durch Oxydation mit Salpetersäure erhältlichen „β"-Bromcamphersäure. Zur Sicherstellung dieses Befundes haben wir auf beiden Wegen optisch inaktive „β"-Bromcamphersäure und ihr charakteristisches Anhydrid hergestellt und miteinander verglichen. Damit ist der endgültige Beweis erbracht, daß sowohl in der „β"-Bromcamphersäure als im „β"-Bromcampher das Halogen am ω-Kohlenstoff steht (s. Formel I). Wir schlagen daher für diese Campherderivate die Bezeichnung ω-Bromcampher usw. vor.

Die verschiedenen Umsetzungen des ω-Bromcamphers lassen sich mit der neuen Formulierung ebensogut erklären wie mit der bisher meist bevorzugten. Dies braucht nicht im einzelnen auseinandergesetzt zu werden. Seine Bildungsweise aus dem Oxycamphen[1]) von Forster (XII) durch Behandeln mit Brom

[1]) Soc. 79, 644 (1901). Wir leiten es, im Gegensatz zu früher [A. 399, 243 (1913)], nicht von einem sekundären, sondern von einem tertiären Nitrokörper ab. Die tricyclische Formulierung dieses Nitrokörpers, wie sie schon Forster [Soc. 81, 267 (1902)] in Betracht gezogen und neuerdings Ginnings und Noyes [A. 44, 2567 (1922)] verwendet haben, ist schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil das sich davon ableitende Oxycamphen gegen Permanganat ungesättigt reagiert.

Digitized by Google

in Eisessig bei Anwesenheit von Natriumacetat hat man sich wohl so vorzustellen, daß zwei Atome Brom in ähnlicher Weise addiert werden, wie es der eine von uns für Camphen selbst dargelegt hat.[1]) Eine Verbindung der Formel XIII wird aber, wie viele α,α-Halohydrine, spontan Halogenwasserstoff abspalten und in ω-Bromcampher übergehen.[2])

Versuche.

1. ω-Brom-isobornyl- bzw- bornyltrichlor-acetat (VIII).

Als Ausgangsmaterial diente ein d-Camphen ($[\alpha]_D = +37{,}6^0$), das in der früher angegebenen Weise[3]) in ω-Bromcamphen verwandelt wurde. Je 35 g davon digeriert man mit 132 g Trichloressigsäure (= 5 Mol) 15 Stunden lang bei 40°. Das tiefrote Reaktionsprodukt nimmt man mit Äther auf und entfernt den Säureüberschuß mit Soda. Geringe Mengen nicht umgesetzten ω-Bromcamphens können im Vakuum bei 100° weggenommen werden. Eine Destillation des Rohproduktes ist auch im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung möglich, doch erstarrt es beim Abkühlen meist leicht zu einem mit Öl durchtränkten tiefbraunen Krystallbrei, den man nach gründlichem Abpressen auf Ton (Ausbeute 24 g) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form fast weißer, vorzüglich ausgebildeter Krystalle vom Schmelzp. 80° erhält. Der Ester ist in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Seine methylalkoholischen Mutterlaugen lieferten beim Anspritzen mit Wasser ein zweites uneinheitliches Krystallisat (Schmelzp. 77—80°), aus dem sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol ein Isomeres vom Schmelzp. 101—102° isolieren ließ; dieses wies eine geringere Löslichkeit auf als das tiefer schmelzende Hauptprodukt.

---

[1]) J. pr. **105**, 50 (1922).

[2]) Ähnlich stellen wir uns auch die Hydratation des Forsterschen Oxycamphens vor, die unter dem Einfluß verdünnter Mineralsäure sehr leicht zum Campher führt, ein Vorgang, der irrtümlich meist als Ketisierung (vgl. z. B. Aschan, Alicycl. Verbind. S. 994) des „Enolcamphers" angesprochen wird, trotzdem Forster selbst [Soc. **81**, 267 (1902)] diese Anschauung aufgegeben hat.

[3]) J. pr. [2] **105**, 58 (1922).

Digitized by Google

Für die Weiterverarbeitung reinigten wir das rohe, abgepreßte Trichloracetat durch Destillation im Hochvakuum, die ein farbloses, ohne weiteres verwendbares Produkt liefert. Siedep.$_{1,3}$ mm 151—152°.

0,1725 g Subst. (Schmelzp. 80°): 0,2806 g AgBr + AgCl; 0,0986 g Subst.: 0,1609 g AgCl + AgBr; 0,1209 g Subst. (Schmelzp. 102°): 0,1979 g AgCl + AgBr; 0,0830 g Subst.: 0,1344 g AgCl + AgBr.

$C_{12}H_{16}O_2Cl_3Br$ (378,4).

Ber.	3 AgCl + AgBr	0,2816	0,1610	0,1974	0,1355
Gef.	„	0,2806	0,1609	0,1979	0,1344.

Ein Verseifungsversuch mit einem Überschuß an methylalkoholischem Kali lieferte beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes nur Spuren eines im Geruch an Camphenilanaldehyd erinnernden Produktes. Änderungen in der Konzentration und im Lösungsmittel hatten ebensowenig Erfolg. Gegen Säuren erwies sich das Trichloracetat sehr beständig, selbst gegen 85-proc. Schwefelsäure.

2. *α-Campholen-aldehyd* (IX).

Wir lösten 42 g ω-Brom-isobornyl-trichloracetat in möglichst wenig heißem Alkohol, setzten etwas 5-proc. Natriumamalgam zu und brachten mit wenig heißem Wasser die Reaktion in Gang, die bei allmählicher Zugabe von insgesamt 260 g Amalgam unter lebhafter Wärmeentwicklung von selbst weiter verlief. Mit Wasserdampf läßt sich aus der Reaktionslösung nach Entfernung des Alkohols ein sehr flüchtiges, durchdringend und würzig riechendes Öl abtreiben, das sich durch Destillation in einen geringen Vorlauf, bestehend aus Chloroform, eine Hauptfraktion Siedep.$_9$ 75—77° (Siedep.$_{19}$ 93,5—96°) und einen noch halogenhaltigen geringen Rückstand zerlegen ließ. Die Hauptfraktion (etwa 40 Proc. der Theorie) lieferte ein, aus Alkohol in einheitlich aussehenden, wohl ausgebildeten Blättchen krystallisierendes Semicarbazon vom Schmelzpunkt 160—162°.

0,1295 g Subst.: 0,2992 g CO_2, 0,1036 g H_2O. — 0,1403 g Subst.: 5,7 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{11}H_{19}ON_3$ (181,2)	Ber.	C 63,11	H 9,15	N 20,10
	Gef.	„ 63,03	„ 8,95	„ 20,37.

Wegen der großen Empfindlichkeit des Aldehyds gegen Mineralsäuren spalteten wir das Semicarbazon mit konz. Oxal-

Digitized by Google

säurelösung. Selbst dabei findet noch geringe Verharzung statt. Der regenerierte Aldehyd zeigte einen Siedep.$_9$ 68—70°, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und erwies sich gegen Brom in Chloroformlösung als stark ungesättigt. Es muß zunächst unentschieden bleiben, ob der aus dem Semicarbazon wiedergewonnene Aldehyd identisch ist mit dem Ausgangsmaterial; α-Campholensäure lagert sich ja bekanntlich unter dem Einfluß saurer Reagenzien mit größter Leichtigkeit in die β-Form um. Auch gegen starkes Alkali ist der Aldehyd nicht beständig. Infolgedessen fällt schon bei der Darstellung mit Natrium-Amalgam ein erheblicher Anteil der Polymerisation anheim. Dieses Polymere kann dem Rückstand der Wasserdampfdestillation (s. oben) leicht mit Äther entzogen werden. Siedep.$_4$ 165—175°, dickliches, schwach gelb gefärbtes Öl. Es enthält noch Spuren von Halogen, ist gegen Permanganat ungesättigt, verharzt mit starker Schwefelsäure und entspricht in seiner Zusammensetzung ungefähr der Formel $(C_{10}H_{16}O)_n$.

0,2281 g Subst.: 0,6549 g CO_2, 0,1982 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$ (152,1)	Ber. C 78,90	H 10,59
	Gef. „ 78,33	„ 9,72.

3. *α-Campholen-hydroxamsäure* $C_{10}H_{17}O_2N$.[1])

Zu ihrer Gewinnung setzten wir 3 g α-Campholenaldehyd mit 4,5 g Pilotyschem Reagens in der von Ciamician und Silber angegebenen[2]) Art und Weise um. Sie wurde als Kupfersalz herausgearbeitet, das sich leicht mit Salzsäure in die freie Hydroxamsäure zerlegen ließ. Das Rohprodukt war schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol rein: stark glänzende, viereckige Täfelchen vom Schmelzp. 119 bis 120°[3]), welche die typische Eisenchloridreaktion der Hydroxamsäuren lieferten.

0,1154 g Subst.: 0,2790 g CO_2, 0,0921 g H_2O.

$C_{10}H_{17}O_2N$ (183,1)	Ber. C 65,54	H 9,34
	Gef. „ 65,96	„ 8,93.

---

[1]) Gemeinsam mit A. Götzen.
[2]) a. a. O. 1342.
[3]) Nach Ciamician u. Silber 118°.

Digitized by Google

4. ω-Bromcamphersäure (XI) *und ihr Anhydrid aus d- und d,l-ω,2-Dibromcamphan.*

a) Aus *d*-ω,2-Dibromcamphan.

Eine Reihe von Vorversuchen führte zu folgender Arbeitsweise: 44 g ω-2-Dibromcamphan werden mit 352 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 48 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei anfänglich Brom und Stickoxyde entweichen. Mit Wasserdampf lassen sich aus der Oxydationsflüssigkeit geringe Mengen eines durchdringend riechenden Öles (A) abtreiben. Der Rückstand wird auf dem Wasserbad zur Sirupkonsistenz eingeengt, der saure Bestandteil mit Soda in Lösung gebracht und mit Äther Neutralbestandteile (B) weggenommen. Die rohe ω-Bromcamphersäure fällt beim Ansäuern der sodaalkalischen Lösung zunächst schleimig aus, wird aber meist nach 2 Tagen so weit teigig fest, daß sie abgenutscht und auf Ton gepreßt werden kann. Zur Entfernung der hartnäckig anhaftenden zähen Verunreinigungen kocht man das Preßgut kurz mit Benzol oder besser Chloroform auf; es zerfällt dann zu einem fast weißen Krystallmehl. Ausbeute 3,01 g. Im Gegensatz zu den Angaben von Armstrong und Lowry[1]) kann man die ω-Bromcamphersäure aus Essigester-Petroläther in Form kleiner, platter, büschlig verwachsener Nädelchen gewinnen. Zersetzungspunkt 208—210° korr.[2])

0,1037, 0,1217 g Subst.: 0,1629, 0,1906 g CO_2, 0,0478, 0,0571 g H_2O. — 0,1521, 0,1499 g Subst.: 0,1029, 0,1004 g AgBr.

$C_{10}H_{15}O_4Br$ (279,0)		
Ber. C 43,01	H 5,41	Br 28,64
Gef. „ 42,85, 42,73	„ 5,16, 5,25	„ 28,79, 28,50.

0,2063 g Subst. neutralisierten 14,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
Ber. für $C_8H_{13}OBr(COOH)_2$: 14,8 ccm.

Zur Überführung in ihr Anhydrid kochten wir 3 g rohe ω-Bromcamphersäure mit 12 ccm Essigsäureanhydrid 3 Minuten lang auf (nach dem ersten Erwärmen tritt selbständiges Aufsieden ein), destillierten den Überschuß des Essigsäureanhydrids im Vakuum ab, preßten den festen Rückstand auf Ton

[1]) a. a. O.
[2]) Abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens.

Digitized by Google

ab und krystallisierten schließlich aus Aceton, in dem das ω-Bromcamphersäure-anhydrid in der Wärme spielend löslich ist, unter Zusatz von wenig Wasser um. Es schießt sehr leicht in wohlausgebildeten farblosen Prismen vom Schmelzp. 149 bis 150° (korr.)[1]) an; Ausbeute 2,15 g.

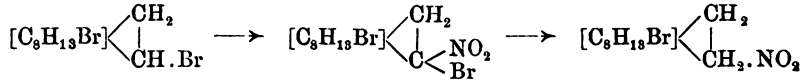
0,1273, 0,1681 g Subst.: 0,2134, 0,2812 g CO_2, 0,0572, 0,0787 g H_2O. — 0,1020, 0,1376 g Subst.: 0,0738, 0,0999 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_3Br$ (261,0).

Ber. C 45,98	H 5,02	Br 30,61
Gef. „ 45,73, 45,64	„ 5,03, 5,24	„ 30,79, 30,90.

Das S. 283 mit A bezeichnete Nebenprodukt der Oxydation mit Salpetersäure war stickstoff- und halogenhaltig und ließ sich, in wenig Methanol gelöst, mit konz. methylalkoholischen Kali in ein citronengelbes Kaliumsalz verwandeln, das, nach dem Auswaschen mit Alkohol aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne prismatische Nadeln bildete, die beim raschen Erhitzen verpufften. Diese Eigenschaften wiesen auf Brom-dinitro-methan-kalium[2]) hin; eine Kaliumbestimmung zeigte allerdings, daß kein vollkommen einheitliches Produkt vorlag (gef. K 19,58 Proc., ber. für $CBrO_4N_2K$: 17,53), zu dessen weiterer Untersuchung das vorhandene Material nicht ausreichte.

Das zweite, unter B aufgeführte, neutrale Nebenprodukt der Oxydation nahm bei Zusatz von methylalkoholischem Kali unter Selbsterwärmung eine tiefrote Farbe an. Eine reichliche Menge Wassers fällt aus dieser Lösung geringe Quantitäten eines festen Körpers, während das Hauptreaktionsprodukt erst durch Ansäuern als schweres Öl in Freiheit gesetzt werden konnte. Sein Ammoniaksalz, aus absolut ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak gewonnen, lud bei seiner ölförmigen Beschaffenheit nicht zur weiteren Untersuchung ein. Immerhin erinnern diese Erscheinungen lebhaft an die Nitrierung des gewöhnlichen α-Bromcamphers und seine Reduktion mittelst alkoholischen Kalis zum Nitrocampher[3]), so daß man sie mit einiger Wahrscheinlichkeit analog formulieren kann:



XIV.

[1]) Armstrong u. Lowry (a. a. O.) geben 142° an.

[2]) Vgl. Kachler u. Spitzer, M. 4, 558 (1883), die es bei der Oxydation von „α,β"-Dibromcampher mit Salpetersäure beobachteten.

[3]) Lowry, Soc. 73, 995 (1898).

Digitized by Google

Das ω-Brom-2,2-nitrobrom-camphan (XIV)[1]) läßt sich außerdem als Zwischenprodukt der Oxydation von ω,2-Dibromcamphan zur ω-Bromcamphersäure auffassen.

b) Aus *d,l*-ω,2-Dibromcamphan.

65 g *d,l*-ω,2-Dibromcamphan lieferten, nach der gleichen Methode mit Salpetersäure oxydiert, 7,35 g rohe *d,l*-ω-Bromcamphersäure, die beim Umkrystallisieren auf 4,55 g zusammenschmolzen. Zersetzungsp. 208—210° korr. Auch das daraus gewonnene *d,l*-Anhydrid unterschied sich weder im Krystallhabitus noch im Schmelzp., 149—149,5°, von dem entsprechenden aktiven Präparat.

5. *d,l*-ω-Bromcampher (I) *und sein Abbau zur d,l*-ω-*Bromcamphersäure.*

Zu Vergleichszwecken war es notwendig, optisch inaktive ω-Bromcamphersäure auch auf dem für die aktive Säure beschriebenen Wege[2]) aus ω-Bromcampher herzustellen. Da die inaktiven Formen der Reihe: ω-Campher-sulfosäure — ω-Bromcampher aber ebenfalls noch unbekannt sind, mögen ihre Konstanten hier angeführt werden. *d,l*-ω-Camphersulfonsäure stellten wir nach den Angaben Reychlers[3]) aus synthetischem Campher her. Sie schmolz im Gegensatz zur aktiven Säure (Schmelzp. 193°) bei rund 202° unter Gasentwicklung und Bräunung.

0,1399 g Subst.: 0,2645 g CO_2, 0,0843 g H_2O. — 0,1217 g Subst.: 0,1235 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{16}O_4S$ (232,1)	Ber.	C 51,70	H 6,94	S 13,79
	Gef.	„ 51,58	„ 6,74	„ 13,94.

Nach der von Armstrong und Lowry gegebenen Vorschrift stellten wir aus dem Kaliumsalz der Säure das entsprechende Sulfobromid her, eine etwas launenhafte Reaktion, die nur mäßige Ausbeuten liefert, und zersetzten dieses zu *d,l*-ω-Bromcampher, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 76—77° schmolz (5,9 g aus 60 g Camphersulfonsäure).

[1]) Über das analoge Verhalten von 2,2-Brom-nitro-camphan vgl. M. O. Forster, Soc. 77, 251 (1900).

[2]) Armstrong u. Lowry, a. a. O.

[3]) Bl. [3] 19, 120 (1898).

Digitized by Google

0,0971 g Subst.: 0,0786 g AgBr.
$C_{10}H_{15}OBr$ (231,0) Ber. Br 34,59 Gef. 34,45.

Seine Oxydation zu *d,l*-ω-Bromcamphersäure erfolgte ebenso, wie es unter 4a für ω-2-Dibromcamphan beschrieben wurde. Die gebildete Säure scheidet sich hier aber nach dem Erkalten der Oxydationsflüssigkeit direkt krystallin ab und kann ohne weiteres abgenutscht werden (2,7 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester–Petroläther schmolz sie bei 210—211° unter Zersetzung. Reinausbeute 1,46 g. Schließlich haben wir sie, wie oben angegeben, in ihr Anhydrid verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Aceton den Schmelzpunkt 149—150° aufwies. Mischproben der beiden *d,l*-Bromcamphersäuren verschiedener Herkunft und ihrer Anhydride schmolzen am gleichen Thermometer genau ebenso wie die einzelnen Komponenten.

Ein neuer Abbau des Catechins;

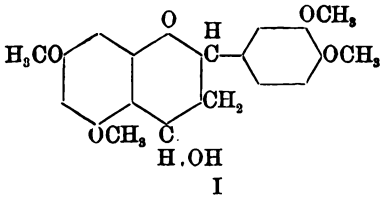
von *K. Freudenberg, Ludwig Orthner* und *Hans Fikentscher.*

(15. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen.)[1])

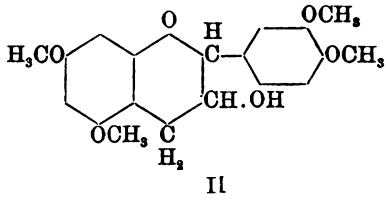
[Aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 16. Januar 1924.)

Für das Tetramethyl-catechin und das stereoisomere methylierte Epicatechin stehen noch 4 Formeln in engerer Wahl[2]) (I bis IV):



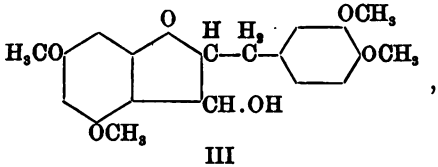
I



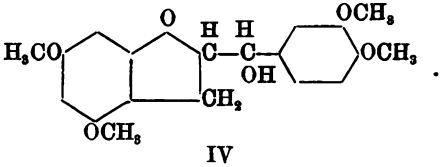
II

[1]) 14. Mitteilung, B. 56, 2127 (1923).
[2]) B. 55, 1737 (1922); 56, 1185 (1923).

Digitized by Google



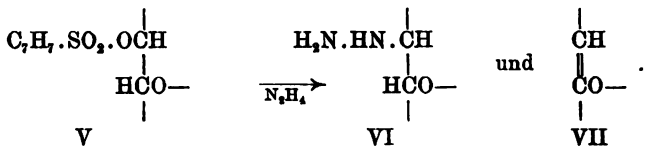
III



IV

Nachdem die von St. Kostanecki und V. Lampe[1]) angegebene reduktive Aufspaltung experimentell ausgewertet war[2]), mußte zur Entscheidung der Konstitutionsfrage nach einem neuen Abbau gesucht werden. Er fand sich in der Anwendung eines zuerst an der Diaceton-glucose erprobten Verfahrens[3]), das zum Verständnis des folgenden kurz geschildert sei.

Dieses Zuckerderivat besitzt wie das Tetramethyl-catechin ein sekundäres Hydroxyl, das der Oxydation und Reduktion unzugänglich ist; in beiden Fällen führen Versuche, es durch Halogen zu ersetzen oder Wasser abzuspalten, zu unbrauchbaren Zersetzungs- oder Polymerisationsprodukten. Dagegen macht die Veresterung oder Alkylierung weder der einen noch der andern Substanz Schwierigkeiten. Der Toluolsulfo-ester der Diacetonglucose hat sich für weitere Umsetzungen brauchbar erwiesen; entsprechend dem Schema V bis VII liefert er bei der Verkochung mit Hydrazin das primäre Hydrazin VI und daneben eine ungesättigte Verbindung VII. Es wird also das ursprüngliche Hydroxyl teils durch den Hydrazinrest ersetzt, teils mit einem benachbarten Wasserstoff abgespalten.



V VI und VII

Der Toluolsulfoester des Tetramethyl-d-catechins liefert entsprechend der Umwandlung von V nach VI gleichfalls ein primäres Hydrazin (Hydrazino-tetramethyl-catechin), dessen Konstitution sich ergibt, wenn in den Formeln I bis IV das Hydroxyl durch Hydrazyl ersetzt wird. Vorsichtige Oxydation führt

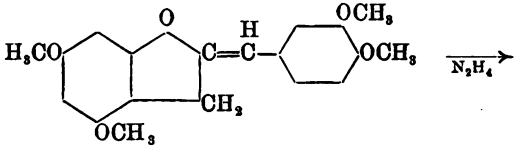
[1]) B. **40**, 720 (1907).
[2]) B. **53**, 1416 (1920); **54**, 1204 (1921); **55**, 1941 (1922); **56**, 2127 (1923).
[3]) B. **55**, 3233 (1923).

Digitized by Google

in geringer Ausbeute zum Tetramethyl-d-catechin zurück.[1]) Neben diesem primären Hydrazin entsteht, durch Krystallisation aus Hydrazin davon abtrennbar, ein höchst empfindliches Abbauprodukt, dem nach Zusammensetzung und Eigenschaften die Konstitution eines Dimethoxyphenyl-pyrazolins (VIII oder ein *Δ*-Isomeres) zukommt. In den Mutterlaugen wurde Phloroglucin-dimethyläther (IX) gefunden und durch Umsetzung mit Bromacetophenon als sein Phenacylderivat (XI), das hierfür sehr brauchbar ist, identifiziert. Nach verlustreicher Reinigung wurden erhalten (in Procenten der theoretischen Ausbeute): primäres Hydrazin 14 Proc., Pyrazolin 35 Proc., Phloroglucindimethyläther (als Trimethyläther bestimmt) 15 Proc. Daß nicht mehr Dimethyl-phloroglucin auftrat, ist darauf zurückzuführen, daß es von siedendem Hydrazin angegriffen wird und erst nach Umwandlung in ein Derivat nachgewiesen werden kann.

Das Dimethoxyphenyl-pyrazolin liefert bei der Oxydation Veratrumsäure. Die Synthese dieses Abbauproduktes des Catechins gelang durch Einwirkung von Hydrazin auf 3,4-Dimethoxyzimtaldehyd.

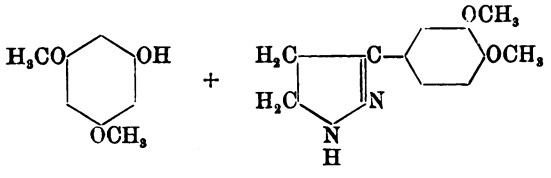
Da die beiden Abbauprodukte (VIII und IX) zusammen die Bestandteile des Hydrazino-tetramethyl-catechins enthalten, lag die Vermutung nahe, sie könnten ihre Entstehung einem weiteren Abbau des primären Hydrazins verdanken. Dieses erweist sich jedoch unter den Reaktionsbedingungen völlig beständig gegen Hydrazin; für die Abbauprodukte (VIII und IX) muß daher ein anderer Zwischenkörper angenommen werden, der leicht zerfällt und nicht isolierbar ist. In Anlehnung an den Reaktionsverlauf bei der Diacetonglucose ließe sich ein ungesättigtes Zwischenprodukt vermuten, das die Formel X erhält, wenn wir für das Tetramethyl-catechin einigermaßen willkürlich die Formel IV auswählen.



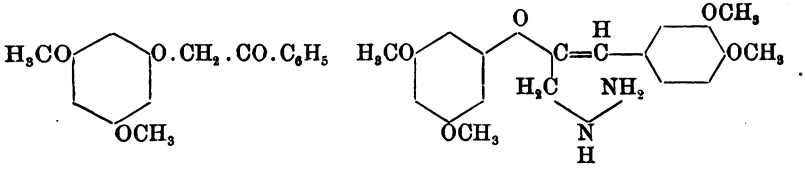
X (hypothetisch)

[1]) Diaceton-hydrazino-glucose verhält sich entsprechend. Nach Kishner [J. pr. 64, 126 (1901)] sowie E. Thielepape [B. 55, 136, 2929 (1922)] wären die entsprechenden Desoxy-verbindungen zu erwarten.

Digitized by Google



IX VIII



XI XII (hypothetisch)

Für die Abdrängung des Phloroglucinrestes von der substituierenden Methylengruppe (in Formel X) muß alsdann nach Art einer Kalischmelze (bzw. Aminolyse) das Hydrazin verantwortlich gemacht werden. Daß Phloroglucin einen Substituenten unter Umständen leicht los läßt, ist nicht neu. Z. B. verdrängt Diazoamidobenzol die Methylengruppe im Methylenbis -Dimethylphloroglucin $C_6(OH)_3(CH_3)_2.CH_2.C_6(OH)_3(CH_3)_2$ unter Bildung eines Azofarbstoffes.[1]) Die benachbarte Lückenbindung wird begünstigend auf diese Reaktion wirken, die am freien Tetramethyl-catechin und dem 2,4,6,3′,4′-Pentamethoxy-α-γ-diphenylpropan $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ nicht zu erzwingen ist. Es würde alsdann ein ungesättigtes Hydrazin (XII) entstehen, das unter Aufhebung der Lückenbindung und Ringschluß ein Pyrazolidin bildet.[2]) Dieses geht nach Art der Pyrazolidine unter Verlust des Phloroglucindimethyläthers IX in das Pyrazolin VIII oder ein Δ-Isomeres über.[3])

Eine andere Deutung der Reaktion läßt die Formel III zu. Durch die Beschwerung mit der Toluolsulfogruppe öffnet sich der Ring unter Bildung einer ungesättigten Verbindung (XIII).

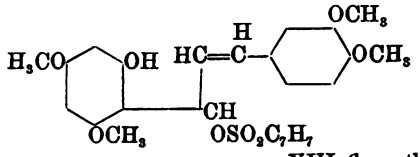
---

[1]) R. Böhm, A. 318, 262 (1901).

[2]) Ringschluß vom (nicht gefaßten) Hydrazon des Zimtaldehyds zum Phenyl-pyrazolin ist bekannt.

[3]) Über die Isomerie der Pyrazoline sind Untersuchungen im Gange.

Digitized by Google



XIII (hypothetisch),

die als Kondensationsprodukt des Dimethoxy-zimtaldehyds mit Phloroglucin-dimethyläther aufzufassen ist und mit Hydrazin die Spaltstücke IX und VIII liefern sollte.

Auch aus der Formel I läßt sich der Abbau in entsprechender Weise deuten, während die Formel II keinen übersichtlichen Reaktionsverlauf zuläßt und infolgedessen zurückgestellt werden muß. Sie enthält ohnehin nicht die für das Catechin zur Erklärung seiner Unbeständigkeit geforderte Gruppierung der Oxybenzylalkohole[1]); aber auch I ist unwahrscheinlich geworden, weil der dieser Formel zugrunde liegende Stammkörper, das Flavanol, eine viel stärkere Halochromie zeigt als das Tetramethyl-catechin.[2]) Für die in die Cumarangruppe weisenden Formeln III und IV spricht die Farbenreaktion des Tetramethyl-Catechins mit Schwefelsäure und Ferrisalz, die, wie schon Kostanecki betont hat, mit dem Cumaran übereinstimmt; außerdem erklären diese Formeln besser als Formel I und II, warum alle Versuche, aus dem Tetramethyl-Catechin Wasser abzuspalten, vergeblich gewesen sind.

Als Ergebnis unserer Untersuchung stellen wir fest, daß die Formel II ausscheidet; unter den übrigbleibenden Formeln I, III und IV vermag der geschilderte Abbau zunächst nicht zu entscheiden. Die wahrscheinlichste dürfte III sein. Vielleicht wird die weitere Untersuchung der Reaktion darüber Aufschluß bringen. Über das hier behandelte Problem hinaus ergibt sich, daß die Umsetzung der Arylsulfonester mit Hydrazin, die schon zur Aufklärung der Diacetonglucose geführt hat[3]), ein brauchbares Hilfsmittel der Konstitutionsforschung ist.

Im Zusammenhang mit den oben geschilderten Versuchen wurde aus dem schon lange bekannten Dichlor-pentacetyl-catechin[4]) ein Dichlor-tetramethyl-catechin bereitet.

---

[1]) B. 55, 1737 (1922). [2]) B. 55, 1748 (1922).
[3]) B. 56, 1243 (1923).
[4]) Liebermann u. Tauchert, B. 13, 694 (1880).

Digitized by Google

Wir erwähnen mit lebhaftem Danke, daß uns Herr Dr. Raschig durch die Überlassung von Hydrazinhydrat diese Untersuchung ermöglicht hat. Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zur Herstellung größerer Mengen d-Catechin.

Beschreibung der Versuche.

Toluolsulfo-tetramethyl-d-catechin.

20 g reines Tetramethyl-d-catechin werden mit 16 g Toluolsulfochlorid in 40 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Masse wird mit wenig Methylalkohol in einen Scheidetrichter gespült, in Äther aufgenommen und mit Wasser, sehr verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung gewaschen. Der Ätherrückstand krystallisiert beim Anreiben mit Methylalkohol, das Rohprodukt wird noch mehrmals aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Es ist infolge einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung säureempfindlich, indem es sich rötlich färbt; die Ausbeute beträgt 70—75 Proc. der Theorie. Die Substanz schmilzt bei 87 bis 88°.

0,2327 g Subst.: 0,5317 g CO_2, 0,1181 g H_2O.

$C_{26}H_{28}O_6S$ (500,4)	Ber.	C 62,36	H 5,64
	Gef.	„ 62,32	„ 5,60.

$$[\alpha]_D^{4} \text{ in Acetylentetrachlorid} = + \frac{13{,}60 \times 5{,}2118}{1 \times 0{,}4918 \times 1{,}569} = + 22{,}71°.$$

Umsetzung des Toluolsulfo-tetramethyl-d-catechins mit Hydrazin.

25 g Toluolsulfo-tetramethyl-catechin werden mit 50 ccm wasserfreiem Hydrazin 10 Stunden im Schliffkolben mit Luftkühler und aufgesetztem Calciumchloridrohr bei mäßigem Kochen erhalten. Der Toluolsulfokörper schmilzt und geht allmählich unter Gelbfärbung in Lösung. In der erkalteten, braun gefärbten Reaktionsmasse tritt nach mehreren Stunden, vor allem bei öfterem Umschütteln, eine reichliche Krystallisation ein, die fast ausschließlich aus Dimethoxyphenyl-pyrazolin besteht. Nur wenig beigemischtes Öl besteht aus dem Hydrazino-tetramethyl-catechin. Dieses erhält man nach Filtration und Zusatz von Wasser zum Filtrat zunächst ölig, doch geht es nach 12-stündigem Stehen vollkommen in den krystallinischen Zu-

Digitized by Google

stand über. Nach erneuter Filtration enthält das rotbraune Filtrat nur noch Spuren der beiden genannten basischen Körper, dagegen den bei der Reaktion gebildeten Phloroglucindimethyläther.

Hydrazino-tetramethyl-d-catechin.

Dieses Hydrazin wird zur Reinigung auf dem Filter mit Hydrazinhydrat gewaschen, bis es nur noch schwach braun gefärbt ist. Alsdann wird es aus Hydrazinhydrat (auf 1 g feuchtes Rohprodukt 60 ccm) umkrystallisiert. Durch Lösen in kaltem Methylalkohol, Abfiltrieren von ungelösten Verunreinigungen und Fällung mit etwa der doppelten Menge Wasser werden die letzten Reste von etwa anhaftendem Pyrazolin entfernt. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit wird die Fällung zweckmäßig in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen und durch Eiskühlung beschleunigt. Für die Analysen ist eine Wiederholung der Reinigung nötig. Die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisieren etwa 2,5 g = 14 Proc. der Theorie.

Das primäre Hydrazin wird einige Stunden bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd bei 1 mm Druck getrocknet und enthält dann noch 1 Mol Krystallwasser.

0,1314 g Subst.: 0,2900 g CO_2, 0,0823 g H_2O. — 2,978 mg Subst.: 0,201 ccm N (18°, 750 mm). — 0,2650 g Subst.: 0,0505 g AgJ.

$C_{19}H_{24}O_5N_2.H_2O$ (378,23)

Ber.	C 60,28	H 6,93	N 7,41	OCH_3 32,81
Gef.	„ 60,19	„ 7,01	„ 7,81	„ 32,43.

$[\alpha]_D$ in Methylalkohol (3-proc.) = − 47°.

Bei 65° im Vakuum gibt die Substanz 1 Mol H_2O ab und bläht sich zu einer glasig erstarrenden Masse auf. Es gelingt daher nicht, völlig befriedigende Analysenwerte zu erhalten.

0,1124 g Subst. verloren 0,0053 g H_2O.

Ber. H_2O 4,76 Gef. H_2O 4,71.

0,1071 g Subst. (entwässert): 0,2464 g CO_2, 0,0657 g H_2O.

$C_{19}H_{24}O_5N_2$ (360,21) Ber. C 63,30 H 6,72

Gef. „ 62,75 „ 6,86.

Durch Umkrystallisieren aus Hydrazinhydrat oder Methylalkohol und Wasser wird das krystallwasserhaltige Produkt zurückerhalten.

Aus Methylalkohol krystallisiert das Hydrazino-tetramethylcatechin auf Zusatz von Wasser ganz allmählich, durch Eis-

Digitized by Google

kühlung beschleunigt, in feinen, mit bloßem Auge sichtbaren weißen Nädelchen. Da sie bei höherer Temperatur ihr Hydratwasser abgeben, schwankt der Schmelzpunkt zwischen 101 bis 104°. Durch die sehr rasch und leicht eintretende Zersetzung des Körpers an der Luft und auch im Exsiccator wird der Schmelzpunkt nach kurzem Stehen unter 90° heruntergesetzt. Die Substanz läßt sich nur aus Hydrazinhydrat oder Methylalkohol umkrystallisieren; beim wiederholten Erhitzen in Methylalkohol verschmiert sie.

Löslich in allen verdünnten Säuren, auf Zusatz von Chlor oder Brom entsteht sofort eine amorphe Fällung, mit 50-proc. Kalilauge ein milchiger Niederschlag.

Als primäres Hydrazin reduziert es trotz seiner Unlöslichkeit Fehlingsche Lösung, gibt aber mit Aldehyden keine krystallisierten Hydrazone, mit Pikrinsäure oder Pikrolonsäure flockige gelbe Fällungen. Das Acetylderivat krystallisierte nicht. Mit Quecksilberoxyd findet in Benzollösung schon in der Kälte lebhafte Stickstoffentwicklung statt, ohne daß es möglich wäre, ein krystallisiertes Produkt zu fassen.

Dagegen führte die alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr schlechter Ausbeute zu Krystallen (etwa 10 Proc.), die anfangs bei 80—84° schmelzen und nur aus wäßrigem Methylalkohol umzukrystallisieren waren. Durch wiederholtes Umkrystallisieren und Reinigen in Benzollösung mit Tierkohle und Aluminiumoxyd stieg bei erheblichem Substanzverlust der Schmelzpunkt allmählich auf 145°. Diese letzte Krystallisation ließ sich nun auch aus Methylalkohol allein umkrystallisieren und erwies sich durch Mischschmelzpunkt und Verwandlung in den Kostaneckischen Bromkörper mit dem Tetramethyl-d-catechin identisch.

4,135 mg Subst.: 11,314 mg AgJ.

$C_{19}H_{22}O_6$ (346,19) Ber. OCH_3 35,84 Gef. OCH_3 35,99.

Wir halten es für möglich, daß der durch Krystallisation entfernte Anteil ein stereoisomeres Tetramethyl-epi-catechin ist, das etwas tiefer schmilzt und nicht so gut krystallisiert.

3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolin.

Bei der Filtration dieses Körpers zeigte es sich, daß sich die Masse auf dem Hartfilter, vor allem bei größeren Mengen,

Digitized by Google

leicht erhitzt und unter Zersetzung braun färbt. Die Erwärmung scheint eine Folge der Wasseranziehung des noch anhaftenden wasserfreien Hydrazins zu sein; es muß daher sofort mit eisgekühltem Hydrazinhydrat nachgewaschen werden. Dadurch erhält man ein noch grau gefärbtes Produkt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Hydrazinhydrat gewinnt man fast weiße, deutlich ausgebildete Krystalle, die bei 140—142° unter Gelbfärbung und Zersetzung schmelzen. Zweckmäßig wird jedoch der Körper außerdem in verdünnter kalter Salzsäure gelöst, möglichst rasch durch ein vorbereitetes Filter von Verunreinigungen abgesaugt und in 50-proc. Kalilauge aufgefangen, wodurch er sofort wieder in kleinen weißen Krystallen ausfällt. Da sich aus dieser Fällung die anhaftende Kalilauge nur mit großen Verlusten und sehr unvollständig auswaschen läßt, muß vor der Analyse noch einmal aus Hydrazinhydrat umkrystallisiert werden. Von den nun schön ausgebildeten, großen Krystallen wird das Hydrazinhydrat durch dreistündiges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° bis auf Spuren entfernt. Für die Analyse ist es nötig, trotz der großen Substanzverluste die Krystalle auf dem Filter rasch mit einigen Tropfen eiskalten Methylalkohols und danach mit Wasser auszuwaschen; Schmelzpunkt nach dem Trocknen scharf bei 144—145°. Die Ausbeute an reinem Pyrazolin beträgt nach mehrfachem Umkrystallisieren etwa 3,5 g = 35 Proc. der Theorie.

0,1680 g Subst.: 0,3954 g CO_2, 0,1068 g H_2O. — 0,2218 g Subst.: 25,00 ccm N (13°, 765 mm, 50 Proc. KOH). — 3,122 mg Subst.: 0,374 ccm N (24°, 761 mm, 50 Proc. KOH). — 0,1238 g, 0,2777 g Subst.: 0,2883 g, 0,6382 g AgJ.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206,13)

Ber.	C 64,04	H 6,85	N 13,59	OCH_3 30,10
Gef.	„ 64,19	„ 7,11	„ 13,54, 13,77	„ 30,76, 30,36.

Bei der Methoxylbestimmung krystallisieren aus der Jodwasserstoffsäure braune gestreckte Krystalle aus, die Stickstoff enthalten, beim Veraschen Kohle hinterlassen, in Wasser und verdünntem Alkali leicht, in verdünnten Säuren und Eisessig beim Erwärmen in Lösung gehen und in Salpetersäure mit Silbernitrat eine starke Fällung von AgJ ergeben, also wohl als jodwasserstoffsaures Salz des entmethylierten Pyrazolins aufzufassen sind. Schmelzpunkt unscharf über 240°.

Digitized by Google

Die in reinem Zustande stäbchenartigen, farblosen Krystalle des Dimethoxyphenyl-pyrazolins färben sich nach einigem Stehen an der Luft, sehr rasch in der Wärme und im Licht, unter Zersetzung gelblich. Nur unter Hydrazin oder 50-proc. Kalilauge sind sie in der Kälte und im Exsiccator etwas haltbar. Sie lassen sich nur aus Hydrazin oder dessen Hydrat umkrystallisieren, lösen sich spielend in kalten verdünnten Säuren, wobei sich die Lösung sehr bald gelb färbt, und müssen daher möglichst rasch durch starke Kalilauge wieder gefällt werden.

Das in Wasser suspendierte Pyrazolin läßt sich bei 80 bis 90° mit 4 Teilen Kaliumpermanganat glatt zu Veratrumsäure oxydieren.

Fehlingsche Lösung verändert den Körper auch beim Kochen nicht (für Pyrazoline charakteristisch); mit wäßriger Pikrolonsäure fällt aus essigsaurer Lösung das Pikrolonat, und zwar aus konz. Lösungen in kleinen gelben Nadeln, aus stark verdünnten heißen Lösungen beim Abkühlen in langen, fadenförmigen, mehr orangefarbenen Krystallen, die sich aus sehr viel Äthylalkohol umkrystallisieren lassen. Schmelzp. 207 bis 208°.

4,428 mg Subst.: 8,662 mg CO_2, 2,056 mg H_2O. — 4,237 mg Subst.: 0,693 ccm N (18°, 717 mm, 50 Proc. KOH). — 3,117 mg Subst.: 3,079 mg AgJ.

$C_{21}H_{22}O_7C_6$ (470,23)	Ber.	C 53,60	H 4,72	N 17,88	OCH_3 13,19
	Gef.	„ 53,35	„ 5,20	„ 18,10	„ 13,06.

Nachweis des Phloroglucin-dimethyläthers.

Aus der Hydrazin-Mutterlauge wird das Hydrazin im Vakuum bei 60—90° abgedampft, der Rückstand mit 10-proc. Natronlauge aufgenommen, von geringen unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und mit Kohlendioxyd gefällt: Es scheidet sich ein Öl ab, das im Apparate extrahiert wird; der Ätherrückstand ist tiefbraun.

1. Nachweis als Phloroglucin-trimethyläther. Das Öl (etwa 4 g aus 20 g Toluolsulfokörper) wird in 20 ccm Dimethylsulfat auf dem Wasserbad gelöst und mit 50-proc. Kalilauge (25 ccm) schußweise versetzt und geschüttelt. Dabei tritt eine sehr lebhafte Reaktion ein; nach Zusatz von Wasser wird mit Wasserdampf destilliert. Der Phloroglucin-Trimethyl-Äther scheidet sich in der Vorlage und im Kühler in weißen Blättchen ab. Ausbeute 1 g = 15 Proc. der Theorie; nach dem

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus Petroläther schöne Nadeln; Schmelzpunkt 50—52°. Er wird mit Bromeisessiglösung bromiert; schöne weiße Krystalle, die bei 129—130° schmelzen (Dibrom-phloroglucin-trimethyläther).

2. Nachweis als Phenacyl-phloroglucin-dimethyläther (XI). Etwa 4,5 g des braunen Öles, 4,5 g Kaliumcarbonat und 6 g Bromacetophenon wurden in Aceton $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Durch Eingießen in Wasser entstand eine ölige Fällung, die ausgeäthert wurde; der Atherrückstand wurde wiederholt aus Methylalkohol mit Tierkohle umkrystallisiert. Große, farblose Krystalle vom Schmelzp. 89°. Ausbeute 1 g oder 7 Proc. (auf Toluolsulfotetramethyl-catechin berechnet).

0,2572 g Subst.: 0,4346 g AgJ.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,13) Ber. OCH_3 22,79 Gef. OCH_3 22,33.

Zum Vergleich wurde Phloroglucin in den Dimethyläther übergeführt und dieser mit Bromacetophenon umgesetzt. Die Reinigung dieses Produktes bereitet größere Schwierigkeiten als bei dem aus Catechin stammenden. Es schmilzt bei 88°; Mischschmelzp. 88—89°.

Phloroglucin-dimethyläther und Hydrazin.

1,2 g reiner Phloroglucin-dimethyläther wurden mit 2 ccm wasserfreiem Hydrazin 20 Stunden lang gekocht. Die anfangs wasserklare Lösung färbte sich tiefbraunrot. Beim Erkalten schied sich eine geringe Menge eines erstarrenden Öles ab, das aus Hydrazinhydrat krystallisiert und noch nicht näher untersucht wurde. Die Mutterlauge, wie im vorhergehenden Versuch aufgearbeitet und methyliert, ergab etwa 0,3 g Phloroglucin-trimethyläther, also nur 20 Proc. der Theorie. Damit ist die geringe Ausbeute an Phloroglucin-dimethyläther beim Abbau erklärt.

Synthese des 3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolins.

3,4-Dimethoxy-zimtaldehyd.[1]) 10 g Veratrumaldehyd wurden in 90 g Äthylalkohol gelöst und 15 ccm frisch destillierter Acetaldehyd, 20 ccm 5-proc. Kalilauge und 180 ccm Wasser zugegeben. Die Lösung blieb 6 Tage lang bei 20 bis

[1]) Vgl. Scholz u. Wiedemann, B. **36**, 853 (1903).

Digitized by Google

30° stehen, wurde täglich wiederholt umgeschüttelt, durch Alkalizusatz stets schwach alkalisch gehalten und zuletzt noch 8 Stunden auf 50—60° erhitzt. Das abgeschiedene Öl wurde nach Verjagen des Alkohols im Vakuum mit Benzol ausgeschüttelt und bei 2—3 mm destilliert. Bei 140—160° gingen 3,5 g in der Hauptsache unveränderter Veratrumaldehyd über, während 4 g einer Fraktion von etwa 160—180° die Hauptmenge des Dimethoxy-zimtaldehyds enthielten. Eine nochmalige Rektifikation ergab etwa 2 g (17 Proc. der Theorie) reinen Dimethoxy-zimtaldehyd. Dieser krystallisiert aus konzentrierter methylalkoholischer Lösung in großen, hellgelben Rhomboedern, die sich an der Luft langsam dunkler färben. Schmelzp. 82—83°.

0,1874 g Subst.: 0,4694 g CO_2, 0,1072 g H_2O. — 3,013 mg Subst.: 7,220 mg AgJ.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192,10)	Ber. C 68,71	H 6,30	OCH_3 32,31
	Gef. „ 68,35	„ 6,40	„ 31,67.

3,4-Dimethoxyphenyl-pyrazolin. Der Dimethoxy-zimtaldehyd ergab nach 2-stündigem Verkochen mit wasserfreiem Hydrazin in glatter Reaktion Dimethoxyphenyl-pyrazolin, das sich in jeder Weise, ebenso wie sein Pikrolonat, mit dem aus dem Catechin erhaltenen Abbauprodukt als identisch erwies (Mischschmelzpunkte).

Dichlor-pentacetyl-d-catechin.

Anschließend an die Vorschrift von Liebermann und Tauchert wurde durch die kalte Lösung von 8 g Pentacetyl-catechin in 70 ccm Eisessig in einer Waschflasche mit Glasschliff in langsamem Tempo 4 Stunden Chlor hindurchgeleitet. Besonders im Anfang tritt durch die Lösung des Chlors im Eisessig und durch die sich bildende Salzsäure ziemlich starke Erwärmung ein, weshalb mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Ein Einfluß des Lichtes auf dem Reaktionsverlauf und die Ausbeute konnte nicht festgestellt werden. Beim Stehen krystallisiert, oft schon während des Durchleitens von Chlor, der gebildete Chlorkörper teilweise aus. Anstatt direkt mit Wasser zu fällen, wobei vielfach ölige Ausscheidung verursacht wird, empfiehlt es sich, erst 70 ccm Methylalkohol und dann nur soviel Wasser (etwa 50 ccm) zuzusetzen bis eben eine milchige Trübung auftritt. Durch

Digitized by Google

Eiskühlung krystallisiert nun schon die Hauptmenge des Dichlorpentacetyl-catechins in ziemlich reiner Form (Schmelzp. 168°) aus, etwa 7 g = 77 Proc. der Theorie.

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus viel Äthylalkohol (30—40 Tle.) in weißen, fadenähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 169°, wie in der Literatur angegeben, erhalten.

0,1781 g Subst.: 0,0893 g AgCl; bei der Acetylbestimmung verbrauchten 0,3247 g Subst.: 5,63 ccm $^n/_2$-Lauge.

$C_{28}H_{28}O_{11}Cl_2$ (569,10)	Ber. Cl 12,46	$5\,C_2H_3O$	37,80
	Gef. „ 12,40	„	37,50.

$[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid (2,5-proc.) = − 2°.

Dichlor-tetramethyl-d-catechin.

5 g Dichlorpentacetyl-catechin werden in einem $^1/_2$ Literkolben auf dem Wasserbade in 28 ccm Methylalkohol und 11 ccm Dimethylsulfat gelöst; dazu werden 13 ccm 50-proc. Kalilauge unter Umschütteln tropfenweise zugegeben. Infolge der äußerst lebhaften Reaktion dampft die Hauptmenge des Methylalkohols weg. Nach beendeter Reaktion muß die Lösung alkalisch sein. Die Reaktionsmasse wird in viel Wasser unter Umrühren eingegossen. Nun setzen sich etwa 2 g (ber. 3,5 g) eines fein krystallinischen, noch stark verunreinigten Niederschlags ab. Durch die nun folgende Reinigung des Körpers in Benzol oder Chloroform mit Tierkohle und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin sinkt die Ausbeute bis auf 0,5 g = 14 Proc. der Theorie.

Aus Alkohol krystallisiert er in kurzen, kräftigen, stark lichtbrechenden Nadeln, aus Äther, worin er schwer löslich ist, beim Verdunsten in langen weißen Nadeln. Schmelzp. 156 bis 157°.

0,1232 g Subst.: 0,2485 g CO_2, 0,0558 g H_2O. — 0,1408 g, 0,1666 g Subst.: 0,0970 g, 0,1135 g AgCl.

$C_{19}H_{20}O_6Cl_2$ (415,08)	Ber. C 54,94	H 4,86	Cl 17,09	
	Gef. „ 55,01	„ 5,07	„ 17,04,	16,85.

$[\alpha]_D$ in Acetylentetrachlorid (3-proc.) = − 61°.

In wasserfreiem Pyridin läßt sich das Dichlor-tetramethylcatechin analog dem chlorfreien Körper mit Essigsäureanhydrid leicht acetylieren.

Digitized by Google

Haftfestigkeit organischer Reste;

von *Julius v. Braun* und *Hans Engel.*

II. Mitteilung.[1])

(Aus dem Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.)

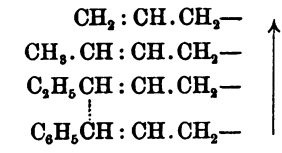
(Eingelaufen am 31. Januar 1924.)

Bei der Inangriffnahme des kürzlich[1]) skizzierten Arbeitsprogramms auf dem Gebiet der Haftfestigkeitsbestimmung organischer Reste lenkten wir unser Augenmerk vor allem auf die in die Augen springende und zur weiteren Erforschung einladende Tatsache, daß die an sich schon lockere Bindung des Allyls $CH_2{=}CH.CH_2{-}$ an Halogen, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff noch weiter gelockert wird, wenn darin der endständige Wasserstoff durch einen Methylrest ersetzt wird ($CH_3.CH{=}CH.CH_2{-}$).[2]) Im Anschluß an diese Feststellung tauchten nämlich vier verschiedene Fragen auf: 1. Wie werden sich die Verhältnisse gestalten, wenn man in das Allyl an Stelle von Methyl eine Reihe homologer Reste (C_2H_5, C_3H_7 ... C_6H_5) einführen wird? 2. Wird beim Benzyl, das seiner strukturellen Analogie wegen dem Allyl in der Haftfestigkeit nahe steht, die Einführung von Methyl und von homologen Resten die Haftfestigkeit in ähnlich lockernder Weise beeinflussen? 3. Wie werden in beiden Reihen die lockernden Einflüsse von CH_3, C_2H_5 usw. sich zueinander verhalten? Wird das Haftfestigkeitsverhältnis von $CH_2{:}CH.CH_2{-}$ und $C_6H_5CH_2{-}$ bei analoger Substitution (z. B. in $CH_3.CH{=}CH.CH_2{-}$ und $CH_3.C_6H_4CH_2{-}$) erhalten bleiben oder sich verschieben? 4. Wie wird die Haftfestigkeits-Reihenfolge von substituierten *Benzyl*resten im Vergleich zu der für die Haftfestigkeit an Kohlenstoff bereits ermittelten Reihenfolge von substituierten *Phenyl*resten sein? Wird sie im Sinne unserer früheren Darlegungen eine direkte Umkehrung darstellen oder nicht? Zu einer vollständigen Beantwortung dieses ganzen Fragenkomplexes wäre die Untersuchung einer recht langen Reihe von Radikalen erforderlich:

[1]) I. Mitteilung B. 56, 2165 (1923).

[2]) B. 56, 538 (1923).

Digitized by Google



die nur auf Grund einer vorangehenden größeren synthetischen Arbeit in Angriff genommen werden kann: denn weder sind wir heute imstande, die Homologen des Butenylalkohols (bzw. Chlorids oder Bromids): $C_2H_5CH{=}CH.CH_2OH$, $C_3H_7CH : CH.CH_2OH$ usw. darzustellen[2]), noch sind wir im Besitz von Verfahren, die die Homologen der o- und m-Methylbenzylverbindungen (z. B. o-$C_2H_5.C_6H_4CH_2OH$, m-$C_6H_5C_6H_4CH_2OH$ usw.) in einwandfrei reiner Form liefern. Zugänglich erweisen sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nur die p-substituierten Benzylverbindungen und ferner das p-phenylierte Glied der Allylreihe. Um wenigstens einen vorläufigen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, haben wir uns mit diesem heute rein darstellbaren Material begnügt und die in der obigen Aufstellung verzeichneten Reste (mit Ausnahme von $C_2H_5CH{=}CH.CH_2$—) einem Vergleich unterzogen. Wir prüften erstens ihre relative Haftfestigkeit an Halogen, indem wir bei den ihnen entsprechenden Chlorverbindungen unter gleichen Bedingungen den Grad ihrer Umsetzung mit Natriumäthylat maßen, und wir untersuchten zweitens ihre relative Haftfestigkeit am Stickstoff, indem wir tertiäre Basen $CH_3NR_1R_2$ synthetisierten, in denen wir als R_1 und R_2 paarweise je zwei der erwähnten sieben Reste miteinander kombinierten und in denen wir denjenigen Rest ermittelten, der sich mit Bromcyan ablösen ließ.

Die Untersuchung führte zu dem sehr überraschenden und einfachen Ergebnis, welches durch den Pfeil zum Ausdruck gebracht wird: die Festigkeit, mit welcher das Allyl an Stickstoff gebunden wird, erleidet durch Ersatz des endständigen Wasserstoffatoms durch den Phenylrest eine noch größere Einbuße, als wenn der Wasserstoff durch den Methylrest ersetzt

---

[1]) Dazu kommen die entsprechenden o- und m-Verbindungen.

[2]) Der kürzlich von uns zu diesem Zweck eingeschlagene Weg hat uns statt zu β,γ-ungesättigten Alkoholen in glatter Weise zu α-Oxyden geführt [B. 56, 1845, 2178 (1923)].

Digitized by Google

wird, und ebenso nimmt die Haftfestigkeit des Benzylrestes am Stickstoff sukzessive ab, wenn der p-ständige Wasserstoff im Benzolkern durch Methyl, Äthyl und Phenyl substituiert wird. Ganz im Einklang damit verhält es sich mit der Bindungsfestigkeit des Chlors, die vom Benzylchlorid ab über das p-Methyl-, dann p-Äthylbenzylchlorid bis zum p-Phenylbenzylchlorid immer mehr abnimmt. Während also für H, CH_3, C_2H_5 ... C_6H_5 die Reihenfolge I der Haftfestigkeiten am Stickstoff gilt, kehrt sie sich direkt um (II), wenn die Komplexe —[CH=CH.CH_2]— oder —[C_6H_4.CH_2]— als Zwischenglieder eingeschaltet werden.

$$\underset{\longrightarrow}{H} \quad \underset{\longrightarrow}{CH_3} \quad \underset{\longrightarrow}{C_2H_5} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \underset{\longrightarrow}{C_6H_5} \quad \text{I.}$$

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\longleftarrow}{H[CH{=}CH.CH_2]{-}} \quad \underset{\longleftarrow}{CH_3[CH{=}CH.CH_2]{-}} \; . \; . \; . \; \underset{\longleftarrow}{C_6H_5[CH{=}CH.CH_2]{-}} \\ \underset{\longleftarrow}{H[C_6H_4.CH_2]{-}} \quad \underset{\longleftarrow}{CH_3[C_6H_4.CH_2]{-}} \quad \underset{\longleftarrow}{C_2H_5[C_6H_4CH_3]{-}} \quad \underset{\longleftarrow}{C_6H_5[C_6H_4CH_3]{-}} \end{array}\right\} \text{II.}$$

Eine Erklärung dieser auf den ersten Blick sehr auffallenden Erscheinung dünkt uns wohl möglich, wenn man bedenkt, daß in einem Rest R—⊜—CH_2〰, dessen mittleres Glied ein ungesättigtes Centrum — sei es eine olefinische Doppelbindung, sei es einen Benzolkern — bedeutet, von der disponiblen Valenz dieses mittleren Gliedes ein um so größerer Betrag von R absorbiert werden muß, je weiter R in der Reihe I nach rechts steht; dann muß aber ein entsprechender Betrag auf der anderen Seite von CH_2 verschluckt werden und die (wellenförmig gezeichnete) Endbindung muß um so schwächer ausfallen. Das würde also zu der Konsequenz führen, daß I auch die Reihenfolge der Valenzbeanspruchung, folglich der Haftfestigkeit der Reste *am Kohlenstoff* — genau so wie am Stickstoff — zum Ausdruck bringen muß. Leider deckt sich dieses Resultat weder mit der von Meerwein[1]), noch mit der von Skraup[2]) experimentell ermittelten Reihenfolge:

$$C_2H_5 \longrightarrow C_3H_7 \longrightarrow CH_3 \quad \text{(Meerwein)},$$
$$C_2H_5 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow C_3H_7 \quad \text{(Skraup)}.$$

---

[1]) A. **419**, 121 (1919). Vgl. auch Rybergh, B. **55**, 1960 (1922).
[2]) A. **419**, 1 (1919); B. **55**, 1073 (1922).

Digitized by Google

Man darf indessen bei der Betrachtung dieser Diskrepanz nicht vergessen, daß die von beiden Forschern abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auf Erscheinungen solcher Art beruhen, welche, wie die Pinakolinumlagerung, Spaltung von Benzoxazolringen, Farbenerscheinungen bei tertiären Carbinolen, durchaus nicht einfacher Art sind und sekundäre Effekte mit umfassen können, welche das Endbild trüben. Das geht ja auch daraus hervor, daß beide Reihen untereinander wieder Abweichungen zeigen, so daß sicher eine von ihnen — vielleicht auch beide — die eigentliche Haftfestigkeits-Reihenfolge nicht richtig zum Ausdruck bringt.

Ein ähnlicher, wenn auch etwas gemildeter Widerspruch ergibt sich, wenn man im Sinne der Frage 4 aus der Reihenfolge der *benzyl*haltigen Reste die relative Haftfestigkeit der *phenyl*haltigen ableitet. Wenn man die in der I. Abhandlung untersuchten Naphthomethylreste mit berücksichtigt, findet man[1])

$$pC_6H_5C_6H_4CH_2 \rightarrow pC_2H_5.C_6H_4CH_2 \rightarrow pCH_3.C_6H_4CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7CH_2 \rightarrow \beta\text{-}C_{10}H_7CH_2,$$

woraus für die aromatischen Reste folgt:

$$\underbrace{\beta\text{-}C_{10}H_7 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7}_{A} \rightarrow C_6H_5 \underbrace{\rightarrow pCH_3.C_6H_4 \rightarrow p.C_2H_5C_6H_4 \rightarrow p.C_6H_5C_6H_4}_{B},$$

während aus Skraups Beobachtungen und Schlenks Messungen über die Dissoziation der Hexaaryläthane sich ergibt:

$$C_6H_5 \underbrace{\rightarrow p.CH_3.C_6H_4 \rightarrow p.C_6H_5C_6H_4}_{B} \rightarrow \underbrace{\beta\text{-}C_{10}H_7 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7}_{A}.$$

Innerhalb der Abschnitte A und B herrscht also Übereinstimmung, die beiden Abschnitte sind aber gegeneinander verschoben.

Wie sich alle diese Widersprüche einmal lösen werden, ist zurzeit schwer zu sagen; wohl nicht eher, als bis es gelungen sein wird, eine direkte eindeutige Methode zur Messung von Haftfestigkeiten am Kohlenstoff auszuarbeiten.

Was die dritte unter den am Anfang berührten Fragen betrifft, ob die Verschiebungen in den Haftfestigkeiten der mit weiteren Resten beladenen Allyl- und Benzylreihe (II) gleichmäßig erfolgen oder nicht, so konnten wir einwandfrei fest-

[1]) Die Pfeile bedeuten zunehmende Haftfestigkeit.

Digitized by Google

stellen, daß sie sich in auffallend verschiedenen Abstufungen ändern: vergleicht man nämlich paarweise die Glieder der zwei Reihen II miteinander, so kommt man zu folgendem überraschenden Bild:

$$\left.\begin{array}{l} H.[C_6H_4CH_2]- \;|\; H[CH:CH.CH_2]- \;|\; CH_3[CH:CH.CH_2]- \;| \\ \quad |\; C_6H_5[CH:CH.CH_2]- \;|\; CH_3[C_6H_4CH_2]- \;| \\ C_6H_5[C_6H_4.CH_2]- \;|\; C_2H_5[C_6H_4].CH_2- \;| \end{array}\right\} \text{III.}$$

d. h. die Methylierung vermindert die Haftfestigkeit des Benzyls, das an sich fester als Allyl vom Stickstoff gebunden wird, mehr als die Methylierung, ja selbst mehr als die Phenylierung den Allylrest lockert: der Benzylrest erscheint als der weit empfindlichere. Inwieweit dies an die para-Substitution geknüpft ist, welches Bild für die Reihenfolge III sich beim Übergang zur meta- und ortho-Reihe ergeben wird, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, die in ihrer Gesamtheit vielleicht einen nicht unwichtigen Beitrag für den Vergleich der olefinischen Doppelbindung und des Benzolkerns ergeben werden.

Auch für praktisch-präparative Zwecke kommt unseren Versuchen eine gewisse Bedeutung zu: sie zeigen, daß man sich, um zu gewissen, *direkt* nicht darstellbaren sekundären Aminen zu gelangen, zweckmäßig nicht wie bisher[1]) der tertiären allyl- oder benzylhaltigen Basen zu bedienen hat, sondern richtiger die p-alkyl- oder p-phenylbenzylierten wählen wird, bei denen eine glattere Ablösung vom Stickstoff zu erwarten ist. Auf einige Anwendungen davon werden wir demnächst zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

Das Versuchsmaterial, welches zu den in der Einleitung mitgeteilten Ergebnissen geführt hat, möchten wir in vier Abschnitte einteilen: im ersten schildern wir die Gewinnung der als Ausgangsmaterial benötigten Chloride bzw. Bromide; im zweiten die Darstellung einer Anzahl daraus herstellbarer

[1]) Vgl. z. B. die unter teilweiser Ringspaltung verlaufende Entbenzylierung des N-Benzylmorphopyrrolidins B. 56, 1840 (1923).

Digitized by Google

methylhaltiger sekundärer Basen R_1NHCH_3 und tertiärer Basen $R_1R_2.N.CH_3$; im dritten deren Umsetzung mit Bromcyan; im vierten endlich die Angreifbarkeit der Benzylchloride durch Natriumäthylat.

I. Chloride.

An Chloriden (bzw. Bromiden) kamen für unsere Versuche außer Allylbromid, Cinnamylbromid und Benzylchlorid noch in Betracht: Crotonylbromid $CH_3.CH:CH.CH_2Br$, das sich verhältnismäßig einfach aus Crotonaldehyd gewinnen läßt.[1]) p-Methylbenzylchlorid, für welches das leicht zu p-Methylbenzylamin katalytisch reduzierbare p-Tolunitril[2]) als Ausgangsmaterial diente, p-Äthylbenzylchlorid und p-Phenylbenzylchlorid.

Zum Zwecke der Gewinnung des p-Äthylbenzylchlorids gingen wir aus vom p-Äthylbenzaldehyd, $C_2H_5(p).C_6H_4CHO$, von dem Gattermann in einer kurzen Bemerkung[3]) angibt, daß er sich aus Äthylbenzol nach seiner Kohlenoxydmethode gewinnen ließe, während Fournier[4]) ihn nach diesem eleganten Verfahren nicht hat darstellen können und zwecks seiner Gewinnung das umständlichere Bouveaultsche Äthyloxalylchloridverfahren zu Hilfe nehmen mußte. — Es ist uns nicht ganz klar, warum dem französischen Chemiker der Gattermannsche Versuch nicht glückte: wenn man in ein Gemisch von Äthylbenzol (100 g) und Benzol (100 g) feingepulvertes Aluminiumchlorid (125 g) und Kupferchlorür (25 g) unter Kühlung einträgt, dann Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter allmählicher Temperatursteigerung auf 40° längere Zeit unter Rühren einleitet, mit Eiswasser zersetzt, Wasserdampf durchleitet und das Destillat einige Zeit gut mit Bisulfitlösung durchschüttelt, so erhält man eine wäßrige Lösung der Aldehydbisulfitverbindung, aus der mit Soda der Aldehyd selber in der üblichen Weise freigemacht werden kann. Er siedet unter 10 mm konstant bei 109—110°, erweist sich als völlig rein und enthält, wie aus dem Folgenden hervorgeht, den Aldehydkomplex in p-Stellung zur Äthylgruppe. Die Ausbeute beträgt 15 g.

---

[1]) Charon, A. ch. (7) **17**, 197 (1899).
[2]) B. **56**, 1988 (1923).
[3]) B. **30**, 1623 (1897).
[4]) C. r. **136**, 557 (1903).

Digitized by Google

Schüttelt man den Aldehyd mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge ganz konz. Kalilauge, so beginnt sehr bald unter Erwärmung die Abscheidung des Kaliumsalzes der p-Äthylbenzoesäure und nach 14-stündigem Stehen erstarrt die Masse vollständig. Man setzt Wasser zu, äthert aus, schüttelt kleine Mengen unveränderten Aldehyds mit Bisulfit aus und erhält beim Fraktionieren des Ätherinhalts eine unter 9 mm bei 105 bis 118° übergehende Hauptfraktion, die beim nochmaligen Destillieren als reiner p-Äthylbenzylalkohol $C_2H_5.C_6H_4CH_2OH$ bei 115—117° übergeht. Die Ausbeute beträgt fast 40% des angewandten Aldehyds.

0,1288 g Subst.: 0,3754 g CO_2, 0,1036 g H_2O.

$C_9H_{12}O$	Ber. C 79,35	H 8,89
	Gef. „ 79,51	„ 9,00.

Die aus dem Kaliumsalz freigemachte Äthylbenzoesäure zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzp. 110°.

Die p-Äthylbenzoesäure ist vor längerer Zeit von Fittig u. König[1]) durch gemäßigte Oxydation des p-Diäthylbenzols erhalten worden, während energische Oxydation des Kohlenwasserstoffs zur Terephthalsäure geführt hatte. Ein zur Kontrolle von uns mit Kaliumpermanganat ausgeführter Oxydationsversuch der Äthylbenzoesäure führte auch zu reiner Terephthalsäure, die durch ihren bei 145° schmelzenden Dimethylester identifiziert wurde.

Mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure verwandelt den Äthylbenzylalkohol in das p-Äthylbenzylchlorid $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.Cl$, das im Gegensatz zur p-Methylverbindung auch bei starkem Abkühlen nicht erstarrt und unter 11 mm bei 81—82° siedet.

0,0957 g Subst.: 0,0887 g AgCl.

$C_9H_{11}Cl$	Ber. Cl 22,94	Gef. Cl 22,93.

p-Phenylbenzylalkohol $C_6H_5(p)C_6H_4.CH_2OH$ und *p-Phenylbenzylchlorid* $C_6H_5(p).C_6H_4.CH_2Cl$ können entweder mit Hilfe des p-Phenylbenzaldehyds $C_6H_5(p)C_6H_4CHO$ oder des p-Phenylbenzonitrils $C_6H_5(p)C_6H_4CN$ dargestellt werden. Der Aldehyd, bei dessen Gewinnung aus Diphenyl wir den Angaben von Gattermann[2]) folgten, geht, wenn man ihn zwecks Verflüssigung mit etwa der gleichen Menge Chloroform vermischt, sehr glatt die Cannizzarosche Umwandlung ein: er liefert neben

[1]) A. **144**, 277 (1867). [2]) A. **347**, 347 (1906).

Digitized by Google

der bereits bekannten[1]) p-Phenylbenzoesäure vom Schmelzp. 218° den Alkohol, der nach dem Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit Bisulfit, Trocknen und Abdestillieren des Äthers fest und rein zurückbleibt. Er schmilzt bei 101—102°, löst sich leicht in organischen Flüssigkeiten und siedet unter 11 mm unzersetzt bei 183—184°.

0,1490 g Subst.: 0,4639 g CO_2, 0,0842 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O$	Ber. C 84,74	H 6,57
	Gef. „ 84,93	„ 6,32.

In seinen Halochromieerscheinungen erinnert er an den kürzlich von uns[2]) beschriebenen 2-Fluorenomethylalkohol, denn er färbt sich mit konz. Schwefelsäure wie dieser blaugrün, statt wie Benzylalkohol orange und wie p-Methyl- und p-Äthylbenzylalkohol tief rot, und die Färbung verschwindet erst auf Zusatz von mehr Wasser als bei den drei letztgenannten Carbinolen. Dieses Verhalten entspricht völlig dem weiter unten beschriebenen lockeren Sitz des Phenylbenzylrestes am Stickstoff und Chlor; es wurde von uns mit Rücksicht auf die Skraupschen Untersuchungen nicht weiter nach der quantitativen Richtung untersucht und mit dem Verhalten der anderen Benzylalkohole verglichen.

Die katalytische Reduktion des nach Rassow[3]) unschwer zugänglichen p-Cyandiphenyls $C_6H_5.C_6H_4CN$ verläuft mit Hilfe von Nickelkatalysator sehr leicht und findet schon bei 100° mit großer Geschwindigkeit statt. Wenn man — wie wir es taten — in etwa 30-proc. Dekalinlösung arbeitet, besteht das basische Reduktionsprodukt, dessen Gesamtmenge rund 70 Proc. der Theorie betrug, zur Hälfte aus der primären Base $C_6H_5.C_6H_4.CH_2NH_2$, zur Hälfte aus der sekundären $(C_6H_5C_6H_4CH_2)_2NH$; bei größerer Konzentration wird sich im Einklang mit der früher gefundenen Gesetzmäßigkeit[4]) die Ausbeute vermutlich zugunsten der primären Base verschieben. Um die Reduktionsprodukte herauszuarbeiten, wird nach dem Filtrieren vom Nickel mit Äther verdünnt, die Basen mit ätherischer Salzsäure als Chlorhydrate gefällt, abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Alkali

[1]) Rassow, A. 282, 143 (1894).
[2]) B. 57, 191 (1924).
[3]) A. 282, 143 (1894).
[4]) B. 56, 1988 (1923).

Digitized by Google

freigemacht und im Vakuum destilliert. Unter 20 mm geht bei 175—205° das beim nochmaligen Fraktionieren scharf bei 200° siedende, sehr schnell in der Vorlage erstarrende p-Phenylbenzylamin über; die zurückbleibende, nicht ganz ohne Zersetzung destillierende sekundäre Base wird in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht.

p-Phenylbenzylamin ist farblos, schmilzt bei 127—128° und zieht aus der Luft sehr schnell Kohlensäure an.

0,1250 g Subst.: 0,3895 CO_2, 0,0792 H_2O. — 0,1629 g Subst.: 11,2 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}N$	Ber. C 85,20	H 7,15	N 7,65
	Gef. „ 84,90	„ 7,09	„ 7,91.

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser recht schwer löslich und schmilzt bei 282° (ber. Cl 16,14, gef. Cl. 15,91); das *Pikrat* krystallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei 205° (ber. N 13,60, gef. N 13,86); die *Acetylverbindung* (Schmelzp. 180°) kann schön krystallisiert aus Ligroin, die *Benzoylverbindung* (Schmelzp. 162°) aus Alkohol erhalten werden; gut krystallisiert erweist sich ferner der *Phenylsulfoharnstoff* (Schmelzp. 150°),

0,1803 g Subst.: 0,1323 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2S$	Ber. S 10,07	Gef. S 10,07

und das quartäre, in der üblichen Weise leicht darstellbare *Jodmethylat* $C_6H_5C_6H_4CH_2.N(CH_3)_3J$ vom Schmelzp. 221°.

0,1110 g Subst.: 0,0738 g AgJ.

$C_{16}H_{20}NJ$	Ber. J 35,94	Gef. J 35,94.

Das Di-p-phenylbenzylamin $(C_6H_5C_6H_4CH_2)_2NH$ ist gleichfalls fest, krystallisiert gut und schmilzt nur wenig höher als die primäre Base (bei 132°).

0,2501 g Subst.: 0,8230 g CO_2, 0,1468 g H_2O.

$C_{26}H_{23}N$	Ber. C 89,36	H 6,64
	Gef. „ 89,77	„ 6,58.

Es liefert ein in Wasser und Alkohol noch viel schwerer lösliches salzsaures Salz als Phenylbenzylamin von einem über 300° liegenden Schmelzpunkt (ber. Cl 9,19, gef. Cl 9,20) und läßt sich gut durch die in Alkohol schwerlösliche, schön aus Chloroform krystallisierende Nitrosoverbindung vom Schmelzp. 170° charakterisieren.

0,0964 g Subst.: 6,5 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{26}H_{22}ON_2$	Ber. N 7,41	Gef. N 7,57.

Digitized by Google

$$C_6H_5CH_2NHCH_3 \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH_2N(CH_3).CH_2.C_6H_4CH_3\ (3) \rightarrow CH_3.C_6H_4CH_2Br + C_6H_5N(CH_3)CN \\ \searrow C_6H_5CH_2.N(CH_3)CH_2.C_6H_4.C_6H_5\ (6) \rightarrow C_6H_5C_6H_4CH_2Br + C_6H_5N(CH_3)CN \end{cases}$$

$$CH_3.C_6H_4CH_2NHCH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3.C_6H_4CH_2.N(CH_3)CH_2.C_6H_4C_2H_5\ (4) \rightarrow C_2H_5C_6H_4CH_2Br + CH_3.C_6H_4CH_2N(CH_3)CN \\ \rightarrow CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)CH_2.C_6H_4.C_6H_5\ (7) \rightarrow C_6H_5C_6H_4CH_2Br + CH_3.C_6H_4CH_2N(CH_3)CN \\ \rightarrow CH_3.C_6H_4.CH_2.N(CH_3)CH_2CH{=}CH.CH_3\ (9) \rightarrow CH_3.C_6H_4CH_2Br + CH_3.CH{=}CH.CH_2N(CH_3)CN \\ \searrow CH_3.C_6H_4CH_2N(CH_3)CH_2CH{=}CH.C_6H_5\ (8) \rightarrow CH_3.C_6H_4CH_2Br + C_6H_5CH{:}CH.CH_2.N(CH_3)CN \end{cases}$$

$$C_2H_5.C_6H_4CH_2NHCH_3 \rightarrow C_2H_5C_6H_4CH_2N(CH_3)CH_2.C_6H_4.C_6H_5\ (5) \rightarrow C_6H_5.C_6H_4CH_2Br + C_2H_5.C_6H_4CH_2N(CH_3)CN$$

$$C_6H_5.C_6H_4CH_2NHCH_3 \rightarrow C_6H_5C_6H_4CH_2N(CH_3).CH_2CH{=}CH.C_6H_5\ (10) \rightarrow C_6H_5C_6H_4CH_2Br + C_6H_5CH{=}CHCH_2N(CH_3)CN$$

$$C_6H_5CH{=}CH.CH_2NHCH_3 \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH{=}CH.CH_2N(CH_3)CH_2CH{=}CH_2\ (2) \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.CH_2Br + CH_2{=}CH.CH_2.N(CH_3)CN \\ \searrow C_6H_5CH{=}CH.CH_2N(CH_3).CH_2CH{=}CH.CH_3\ (1) \rightarrow C_6H_5CH{=}CH.CH_2Br + CH_3CH{=}CH.CH_2N(CH_3)CN \end{cases}$$

Digitized by Google

Natriumnitrit führt das salzsaure p-Phenylbenzylamin mit fast quantitativer Ausbeute in den Phenylbenzylalkohol über. Mit Salzsäure bei 100° im Rohr verwandelt sich dieses glatt in das feste p-Phenylbenzylchlorid, das man zur Reinigung auf Ton trocknet, in Äther löst und nachdem mit Petroläther geringe Verunreinigungen ausgefällt sind, beim Eindunsten farblos in analysenreiner Form (Schmelzp. 68°) gewinnt.

0,2266 g Subst.: 0,1597 AgCl.

$C_{13}H_{11}Cl$ Ber. Cl 17,50 Gef. Cl. 17,43.

II. Sekundäre und tertiäre Basen.

Die für unsere Versuche benötigten basischen Stoffe mögen nebenstehend in einer Zusammenstellung gegeben sein, die den Zusammenhang der tertiären Basen mit den zu ihrer Darstellung dienenden sekundären veranschaulicht und überdies die im Abschnitt III beschriebene Spaltung zum Ausdruck bringt.

Methylbenzylamin $C_6H_5CH_2NHCH_3$, das bisher durch Natrium-Alkoholreduktion des Benzalmethylamins dargestellt wurde, läßt sich, namentlich wenn es sich um größere Mengen handelt, sehr vorteilhaft nach dem katalytischen Nickelreduktionsverfahren darstellen. Die Hydrierung verläuft schon etwas über 100° sehr schnell und liefert nach der üblichen Aufarbeitung in guter Ausbeute die ganz reine sekundäre Base.[1])

Wenn man sie (2 Mol) mit p-Methylbenzylchlorid (1 Mol) versetzt, so erfolgt unter Erwärmung und Erstarren eine ziemlich schnelle Reaktion, die durch 2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Man löst in verdünnter Säure, äthert eine geringe Menge unverbrauchten Chlorids aus, setzt Alkali zu, schüttelt mit Äther aus und fraktioniert. Unterhalb von 100° (11 mm) verflüchtigt sich rund die Hälfte der angewandten sekundären Base, bei 160° destilliert in einer Ausbeute von über 70 Proc. das *Benzyl-p-methylbenzylmethylamin* (3) als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit über.

0,1147 g Subst.: 0,3575 g CO_2, 0,0856 g H_2O.

$C_{16}H_{19}N$ Ber. C 85,30 H 8,50

Gef. „ 85,03 „ 8,35.

[1]) In ähnlicher Weise haben neuerdings Rupe und Hodel [Helv. 6, 865 (1923)], Benzylidenanilin und Benzylidenhexylamin unter Zuhilfenahme von Nickel hydriert.

Digitized by Google

Es liefert wenig krystallisationsfreudige Salze, dagegen ein festes, aus Alkohol schön herauskommendes Jodmethylat vom Schmelzp. 190° (ber. J 34,56, gef. 34,30).

Das in ganz analoger Weise dargestellte *Benzyl-p-phenyl-benzylmethylamin* (6) siedet unter 9 mm bei 190—192°, erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 44°.

0,1479 g Subst.: 0,4767 g CO_2, 0,0984 g H_2O.

$C_{21}H_{21}N$	Ber. C 87,36	H 7,37
	Gef. „ 87,93	„ 7,45.

Das Chlorhydrat (Schmelzp. 187°) ist in Wasser ziemlich schwer löslich (ber. Cl 10,95, gef. Cl 11,00), das gut krystallisierende Pikrat schmilzt bei 146°, das sich leicht bildende Jodmethylat bei 162°.

0,1466 g Subst.: 0,0794 g AgJ.

$C_{22}H_{24}NJ$	Ber. J 29,57	Gef. J 29,28.

Das *p-Methylbenzyl-methylamin* stellten wir dar über das leicht und schnell[1]) aus p-Tolylaldehyd und Methylamin sich bildende Kondensationsprodukt $CH_3.C_6H_4CH{=}N.CH_3$, das unter 11 mm bei 83° siedet.

0,1162 g Subst.: 0,3468 g CO_2, 0,0893 g H_2O.

$C_9H_{11}N$	Ber. C 81,16	H 8,83
	Gef. „ 81,42	„ 8,59.

Es geht bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol mit fast 70 Proc. Ausbeute in die bei der gleichen Temperatur siedende sekundäre Base über.

0,0992 g Subst.: 0,2917 g CO_2, 0,0864 g H_2O.

$C_9H_{13}N$	Ber. C 79,96	H 9,69
	Gef. „ 80,22	„ 9,75.

Diese bildet ein gut aus Alkohol krystallisierendes Chlorhydrat vom Schmelzp. 174° (ber. Cl 20,66, gef. Cl 20,68) und ein Pikrat, das auch trotz seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol gut krystallisiert (Schmelzp. 145°) erhalten werden kann.

Im Gegensatz hierzu liefern die vier vom Methylbenzyl-methyl-amin aus mit Hilfe von Äthylbenzylchlorid, Phenyl-benzylchlorid, Crotonylbromid und Cinnamylbromid in der beschriebenen Weise gewonnenen tertiären Basen 4, 7, 9 und 8

[1]) Vgl. z. B. A. **245**, 279 (1888).

Digitized by Google

kaum krystallisierende, ölige Salze. 4, 7 und 8 sind dickölig, 9 ist leichtflüssiger.

p-Methylbenzyl-p-äthylbenzyl-methylamin (4): Siedep. 181° 9 mm.

0,1411 g Subst.: 0,4416 g CO_2, 0,1154 g H_2O.

$C_{18}H_{23}N$	Ber. C 85,32	H 9,15
	Gef. „ 85,38	„ 9,15.

p-Methylbenzyl-p-phenylbenzyl-methylamin (7): Siedep. 253—255° 13 mm.

0,1638 g Subst.: 0,5276 g CO_2, 0,1145 g H_2O.

$C_{22}H_{23}N$	Ber. C 87,66	H 7,69
	Gef. „ 87,87	„ 7,82.

p-Methylbenzyl-butenyl-methylamin (9): Siedep. 116—118° 11 mm.

0,1472 g Subst.: 0,4457 g CO_2, 0,1342 g H_2O.

$C_{13}H_{19}N$	Ber. C 82,48	H 10,12
	Gef. „ 82,60	„ 10,20.

p-Methylbenzyl-cinnamyl-methylamin (8): Siedep. 218—220° 12 mm.

0,1295 g Subst.: 0,4088 g CO_2, 0,0970 g H_2O.

$C_{18}H_{21}N$	Ber. C 86,00	H 8,43
	Gef. „ 86,12	„ 8,38.

p-Äthylbenzylmethylamin stellten wir in ausgezeichneter Ausbeute her durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° von Äthylbenzylchlorid mit benzolischem Methylamin (6 Mol). Es siedet unter 10 mm konstant bei 105°,

0,1388 g Subst.: 0,4098 g CO_2, 0,1259 g H_2O.

$C_{10}H_{15}N$	Ber. C 80,47	H 10,13
	Gef. „ 80,55	„ 10,15,

liefert ein öliges Chlorhydrat und setzt sich mit p-Phenylbenzylchlorid glatt um zur tertiären Base (5), die unter 11 mm bei 255—257° als dickes, ebensowenig wie das niedere Homologe 7 erstarrendes Öl siedet, jedoch ein gut krystallisiertes salzsaures Salz vom Schmelzp. 205° ergibt.

0,1165 g Subst.: 0,3657 g CO_2, 0,0842 g H_2O.

$C_{23}H_{25}N$	Ber. C 87,57	H 7,99
	Gef. „ 87,78	„ 8,10.

Analyse des Chlorhydrats:

0,1553 g Subst.: 0,0637 g AgCl.

$C_{23}H_{26}NCl$ Ber. Cl 10,08 Gef. Cl 10,15.

Digitized by Google

Für die Darstellung des *Phenylbenzyl-methylamins* gingen wir aus vom Phenylbenzaldehyd, der sich beim Übergießen mit wäßrigem Methylamin unter vorübergehender Verflüssigung und bald einsetzender Krystallisation leicht in die Schiffsche Base $C_6H_5C_6H_4CH{=}NCH_3$ verwandeln läßt. Diese erweist sich nach dem Abpressen auf Ton, Lösen in Ligroin, Filtrieren von kleinen Verunreinigungen und Verdunsten des Lösungsmittels als sofort analysenrein. Schmelzp. 51° (Mischprobe mit dem bei 61° schmelzenden Aldehyd: 42°).

0,1532 g Subst.: 0,4849 g CO_2, 0,0020 g H_2O.

$C_{14}H_{13}N$	Ber. C 86,11	H 6,71
	Gef. „ 86,15	„ 6,72.

Sie geht bei der Reduktion mit Natrium mit einer selten guten Ausbeute (90 Proc.) in das zugehörige sekundäre Amin über, das dickölig ist, unter 11 mm bei 173—174° siedet, ölige Salze und ein öliges Nitrosamin bildet.

0,1255 g Subst.: 0,3861 g CO_2, 0,0850 g H_2O.

$C_{14}H_{15}N$	Ber. C 85,23	H 7,67
	Gef. „ 85,29	„ 7,70.

Auch das Umsetzungsprodukt mit Cinnamylbromid (1.0), das wegen der gleichzeitigen Bildung der ätherunlöslichen, dickölligen quartären Verbindung

[vermutlich $C_6H_5C_6H_4CH_2N(CH_3)(CH_2CH{:}CH.C_6H_5)_2Br$]

nur mit 50 Proc. Ausbeute gefaßt werden konnte, krystallisiert nicht, läßt sich aber ohne jede Zersetzung im Vakuum destillieren, wobei es unter 10 mm bei 220° übergeht.

0,1764 g Subst.: 0,5705 g CO_2, 0,1176 g H_2O.

$C_{23}H_{23}N$	Ber. C 88,13	H 7,40
	Gef. „ 88,23	„ 7,46.

Das Pikrat ist ölig, das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat (Schmelzp. 224°) krystallisiert gut.

0,3012 g Subst.: 0,1242 g AgCl.

$C_{23}H_{24}NCl$ Ber. Cl 10,14 Gef. Cl 10,20.

Die letzte von den fünf sekundären Basen, die uns als Ausgangsmaterial gedient haben, das *Cinnamylmethylamin* stellten wir aus Cinnamylbromid durch Vermischen in der Kälte mit

Digitized by Google

überschüssigem benzolischen Methylamin (6 Mol) und 3-stündiges Erwärmen auf 100° her. Die gleichzeitig erfolgende Bildung einer dickölligen, in Wasser schwer löslichen quartären Verbindung setzt die Menge der gebildeten sekundären Base auf etwas über 60 Proc. herab. Sie siedet unter 12 mm bei 110—112° als leichtbewegliche, intensiv basisch riechende Flüssigkeit.

0,1108 g Subst.: 0,3362 g CO_2, 0,0879 g H_2O.

$C_{10}H_{13}N$	Ber. C 81,58	H 8,90
	Gef. „ 81,78	„ 8,88.

Pikrat und Chlorhydrat sind ölig.[1]) Dieselbe ölige Beschaffenheit charakterisiert auch die Salze der zwei tertiären Basen 2 und 1 die aus Cinnamylmethylamin (2 Mol) mit Allylbromid und Crotonylbromid (je 1 Mol) gewonnen werden konnten. Bei beiden betrug die Ausbeute — zweifellos wegen gleichzeitiger Bildung von quartären Bromiden — nicht ganz 50 Proc.; beide sind flüssig, schwach gelblich gefärbt und riechen intensiv basisch.

Cinnamyl-allyl-methylamin (2): Siedep. 166—168° 11 mm.

0,1267 g Subst.: 0,3878 g CO_2, 0,1042 g H_2O.

$C_{13}H_{17}N$	Ber. C 83,36	H 9,16
	Gef. „ 83,50	„ 9,20.

Cinnamyl-crotonyl-methylamin (1): Siedep. 180—182° 10 mm.

0,1371 g Subst.: 0,1371 g Subst.: 0,4203 g CO_2, 0,1169 g H_2O.

$C_{14}H_{19}N$	Ber. C 83,52	H 9,52
	Gef. „ 83,63	„ 9,54.

III. Spaltung der tertiären Basen mit Bromcyan.

Die mit den Basen 1 bis 10 angestellten Spaltungsversuche wurden alle so ausgeführt, daß zu der Base unter Kühlung etwas mehr als die theoretische Menge Bromcyan zugesetzt wurde; nachdem die unter schwacher Erwärmung von selber einsetzende Reaktion vorüber war, wurde noch kurze Zeit auf

[1]) Emde und Franks [Ar. 247, 333 (1909)] haben bereits die Einwirkung von Styrylchlorid auf Methylamin untersucht, jedoch das Cinnamylmethylamin nicht gefaßt.

Digitized by Google

dem Wasserbade erwärmt oder — was bei Gegenwart ungesättigter Reste sich zweckmäßiger erwies — einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, die etwa aus Base und abgespaltetem Bromid gebildete quartäre Verbindung (A) mit Äther ausgefällt, soweit möglich gereinigt und untersucht, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Säure von noch vorhandener Ausgangsbase befreit, getrocknet, konzentriert, mit Trimethylamin unter Kühlung versetzt, nach etwa 12 Stunden das Vereinigungsprodukt des bei der Spaltung entstandenen Bromids mit Trimethylamin (B) abfiltriert und untersucht, und endlich das Filtrat nach dem Ausschütteln des unverbrauchten Trimethylamins mit verdünnter Säure auf das neben dem Bromid gebildete Cyanamid (C) verarbeitet.

1. Allylreihe.

Nachdem früher[1]) der Crotonylrest als weniger fest im Vergleich zum Allylrest am Stickstoff haftend erkannt worden war, konzentrierte sich das Hauptinteresse auf die Base 1. — Sie lieferte A in reichlicher Menge als zunächst öligen, nach dem Umlösen aus Alkohol–Äther festen Niederschlag vom Schmelzp. 79° und der Zusammensetzung eines Anlagerungsproduktes von Cinnamylbromid an Cinnamylcrotonylmethylamin.

0,1771 g Subst.: 0,0855 g AgBr.

$C_{23}H_{28}NBr$ Ber. Br 20,06 Gef. Br 20,06.

B entstand, da Cinnamylbromid vorwiegend für die Bildung von A verbraucht war, in nur sehr geringer Menge, C erwies sich als eine nur einen geringen Rückstand hinterlassende, bei 92—93° unter 55 mm siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Crotonyl-methyl-cyanamids.

0,1052 g Subst.: 23 ccm N (20°, 761 mm).

$C_6H_{10}N_2$ Ber. N 25,44 Gef. N 25,50.

Mit der Untersuchung von 1 war die Reihenfolge der Reste in der ersten Kolumne auf S. 300[2]) bereits gegeben. Zur Kontrolle diente der Spaltungsversuch mit Base 2. Er führte zu

[1]) B. **56**, 538 (1923).

[2]) Unter Weglassen des Äthylallylrestes.

Digitized by Google

einer öligen quartären Verbindung A, die mit Chlorsilber in das Chlorid und mit Platinchlorid in das erst ölige, bald krystallinisch werdende Platinsalz verwandelt wurde (Schmelzp. 85°), dessen Analyse auch auf die erwartete Abspaltung von Cinnamylbromid aus Base 2 schließen ließ.

0,4007 g Subst.: 0,0780 g Pt.

$C_{44}H_{52}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 19,46 Gef. Pt 19,47.

In Übereinstimmung damit zeigte B den für Cinnamyltrimethylammoniumbromid bekannten Schmelzp. 165° [1]) (ber. Br 31,20, gef. Br 31,32) und C erwies sich als reines, unter Hinterlassung eines geringen zersetzten Rückstandes bei 150° siedendes Methylallylcyanamid.

0,0585 g Subst.: 14,7 ccm N (19°, 759 mm).

$C_5H_8N_2$ Ber N 29,15 Gef. N 29,30.

2. Benzylreihe.

In der Benzylreihe begannen wir unsere Versuche mit der Base 3. Schon die Untersuchung von A, einer gut aus Alkohol-Äther krystallisierenden Substanz vom Schmelzp. 184° und der Zusammensetzung eines Anlagerungsproduktes von p-Methylbenzylbromid an die Ausgangsbase ließ keinen Zweifel über die Richtung, die die Reaktion eingeschlagen hatte.

0,1230 g Subst.: 0,0563 g AgBr.

$C_{24}H_{26}NBr$ Ber. Cr 19,48 Gef. Br 19,48.

In der Tat zeigte sich, daß das etwas hygroskopische, bei 170—175° schmelzende Produkt B auch den p-Methylbenzylrest enthält:

0,0996 g Subst.: 0,0777 g AgBr.

$C_{11}H_{18}NBr$ Ber. Br 32,74
$C_{10}H_{16}NBr$ „ „ 34,73 Gef. Br 33,20

und daß C reines Benzylmethylcyanamid vom Siedep. 139—142° unter 12 mm darstellt.

0,1317 g Subst.: 0,3553 g CO_2, 0,0829 g H_2O.

$C_9H_{10}N_2$ Ber. C 73,94 H 6,90
Gef. „ 73,60 „ 7,04.

[1]) B. 51, 83 (1918).

Digitized by Google

Konform damit spaltete Base 4, zu der wir als folgendem Glied in der Benzylreihe übergingen, auch den größeren unter ihren Resten ab. Das ergab sich schon aus der Untersuchung von A, das bei 168° schmolz und *zwei* Äthylbenzylreste enthielt:

0,1574 g Subst.: 0,4126 g CO_2, 0,1069 g H_2O. — 0,2691 g Subst.: 0,1093 g AgBr.

$C_{27}H_{34}NBr$	Ber. C 71,65	H 7,58	Br 17,67
	Gef. „ 71,51	„ 7,60	„ 17,69

und wurde weiter bestätigt durch die Eigenschaften von B, das sich im Gegensatz zum nicht hygroskopischen Benzyltrimethylammoniumbromid und zu dem etwas hygroskopischen p-Methylbenzyltrimethylammoniumbromid als ungemein zerfließlich erwies und daher als Platinsalz (Schmelzp. 216°) analysiert wurde.

0,1872 g Subst.: 0,0479 g Pt.

$C_{24}H_{40}N_2Cl_6Pt$ Ber. Pt 25,53 Gef. Pt. 25,59.

Auf die Analyse von C, bei dem die Werte für die methyl- und äthylhaltige Verbindung sehr eng zusammenliegen, haben wir bei diesem eindeutigen Resultat verzichtet. Ebenso eindeutig verlief die Untersuchung von 5. A war hier im Gegensatz zu 4 ölig und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. B zeigte den Schmelzp. 200°, war nicht hygroskopisch und besaß die Zusammensetzung des Phenylbenzyltrimethylammoniumbromids.

0,1356 g Subst.: 0,0835 g AgBr.

$C_{16}H_{20}NBr$ Ber. Br 26,10 Gef. Br 26,20.

C endlich, das nur wenig höher als das p-Methylbenzylmethylcyanamid siedete, erwies sich als reine Äthylverbindung $C_2H_5.C_6H_4N(CH_3)CN$.

0,0705 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{11}H_{14}N_2$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,15.

Mit den vorstehenden 3 Versuchen war die Reihenfolge der Benzylreste, wie sie in der 2. Kolumne auf S. 300 zum Ausdruck kommt, festgelegt. Um sie auch hier zu kontrollieren, wurden noch die Spaltungsversuche mit den Basen 6 und 7 ausgeführt, die

Digitized by Google

das Ergebnis glatt bestätigten. Benzyl-phenylbenzyl-methylamin lieferte A (das nur in geringer Menge entstand) in öliger Form, so daß es nicht näher untersucht wurde. B erwies sich identisch mit dem vorhin beschriebenen Phenylbenzyltrimethylammoniumbromid vom Schmelzp. 200°.

0,1151 g Subst.: 0,2634 g CO_2, 0,0661 g H_2O. — 0,1198 g Subst.: 0,0734 g AgBr.

$C_{16}H_{25}NBr$	Ber. C 62,75	H 6,58	Br 26,10
	Gef. „ 62,43	„ 6,43	„ 26,13.

C endlich zeigte im Siedepunkt und in der Zusammensetzung Identität mit Benzylmethylcyanamid.

0,1513 g Subst.: 0,4105 g CO_2, 0,0936 g H_2O. — 0,1173 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 745 mm).

$C_9H_{10}N_2$	Ber. C 73,93	H 6,90	N 19,17
	Gef. „ 74,02	„ 6,92	„ 19,12.

Bei der Untersuchung von 7, welches A auch in öliger Form lieferte, konnte als B wiederum reines Phenylbenzyltrimethylammoniumbromid gefaßt werden (Schmelzp. 200°, ber. Br 26,10, gef. Br 26,21); bei C dagegen trat eine Komplikation ein: es wurde als fester, etwas über 70° schmelzender Stoff erhalten, der sich bromhaltig erwies. Unter dem Einfluß von Bromcyan wird zweifellos das primär gebildete Methylbenzylmethylcyanamid weiter angegriffen, wie dies ja früher schon gelegentlich bei Cyanamiden beobachtet worden war.[1])

3. Allyl- und Benzylreihe.

Um das gegenseitige Verhältnis der allyl- und benzylhaltigen Reste, wie es durch die Reihenfolge auf S. 303 gegeben wird, abzuleiten, bedurfte es nur eines einzigen Versuches, nämlich mit der Base 8.

Methylbenzyl-cinnamyl-methylamin lieferte A in geringer Menge und in öliger Form; B zeigte den Schmelzp. 194°, also etwas höher als das analoge Produkt aus 3, war aber genau

[1]) Reines zum Vergleich aus p-Methylbenzylmethylamin dargestelltes Cyanamid $CH_3.C_6H_4CH_2N(CH_2)CN$ ist flüssig und siedet unter 10 mm bei 140—142° (ber. N 17,49, gef. N 17,68).

Digitized by Google

so hygroskopisch und besaß die für Methylbenzyltrimethylammoniumbromid erwartete Zusammensetzung.

0,2398 g Subst: 0,1837 g AgBr.

$C_{11}H_{18}NBr$ Ber. Br 32,74 Gef. Br 32,60.

C endlich, dessen Siedepunkt wir bei der kleinen Menge nicht ganz genau feststellen konnten, zeigte einen auf Cinnamyl-methyl-cyanamid stimmenden Stickstoffgehalt.

0,1001 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 765 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$ Ber. N 16,27 Gef. N 16,40.

Mit Rücksicht darauf, daß der Bromgehalt von B etwas unterhalb des berechneten liegt, ist es möglich, daß *in ganz geringer Menge* Base 8 auch Cinnamylbromid abspaltet; im wesentlichen verliert sie aber unter dem Einfluß von Bromcyan zweifellos p-Methylbenzylbromid; und da einerseits der Crotonylrest fester am Stickstoff als der Cinnamylrest, der Allylrest fester als der Crotonylrest und der Benzylrest fester als der Allylrest haftet und andererseits der p-Äthylbenzylrest lockerer am Stickstoff als der p-Methylbenzylrest und der p-Phenylbenzylrest lockerer als der p-Äthylbenzylrest gebunden ist, so ergibt sich eindeutig die Reihenfolge von S. 303. Sie wird bestätigt durch die zur Kontrolle ausgeführten Versuche mit den Basen 9 und 10, von denen die erstere den p-Methylbenzyl-, die letztere den p-Phenylbenzylrest verliert.

A entstand aus 9 auch in öliger Form und in geringer Menge. B zeigte, wie bei 3, den Schmelzp. 184° und ergab bei der Analyse:

0,1552 g Subst.: 0,1194 g AgBr.

$C_{11}H_{18}NBr$ Ber. Br 32,74 Gef. Br 32,74.

C destillierte unter 45 mm bei 80—85° und besaß die Zusammensetzung des Crotonyl-methyl-cyanamids.

0,0991 g Subst.: 21,5 ccm N (22°, 766 mm).

$C_6H_{10}N_2$ Ber. N 25,44 Gef. N 25,53.

Auch bei Base 10 war A ölig. B schmolz in fast völliger Übereinstimmung mit früheren Versuchen bei 198° (statt bei 165°, wie für Cinnamyltrimethylammoniumbromid zu erwarten gewesen wäre) und ergab:

Digitized by Google

0,3070 g Subst.: 0,1891 g AgBr.

$C_{16}H_{20}NBr$ Ber. Br 26,10 Gef. Br 26,20.

C endlich, dessen Siedepunkt bei der kleinen Menge nicht scharf bestimmt werden konnte, besaß die erwartete Zusammensetzung des Cinnamyl-methylcyanamids

0,0996 g Subst.: 13,8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{11}H_{12}N_2$ Ber. N 16,27 Gef. N 16,31.

IV. Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzylchlorid und die p-substituierten Benzylchloride.

Den Austausch des Chlors im Benzylchlorid und p-Methylbenzylchlorid durch den Äthoxylrest unter der Einwirkung von Natriumäthylat hat bereits vor einigen Jahren Franzen untersucht[1]) und dabei eine schnellere Umsetzung bei der methylierten Verbindung festgestellt. Bei unseren Versuchen, die wir auch noch auf das p-Äthyl- und p-Phenylbenzylchlorid ausdehnten, verfuhren wir, um Franzens Versuche zum Vergleich heranzuziehen, ganz in der von ihm beschriebenen Weise. Absolut alkoholische Lösungen, die in bezug auf das Chlorid und Natriumäthylat 0,1334 molar waren, wurden im Thermostaten vorgewärmt, zu gleichen Raumteilen vermischt und in den entstehenden Lösungen, die in bezug auf Chlorid und Natriumäthylat die von Franzen benutzte Molarität 0,0667 besaßen, wurde nach Ablauf bestimmter Zeiten durch Titration mit $^n/_{10}$-Salzsäure das unverbrauchte Natriumäthylat bestimmt.

Die Umsetzung

$$RCl + NaOC_2H_5 = NaCl + ROC_2H_5$$

ist eine Reaktion 2. Ordnung, für welche gilt:

$$-\frac{dc}{dt} = k c^2,$$

worin c die jeweilige Konzentration von Chlorid und Natriumäthylat bedeutet. Durch Integrieren erhält man:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right) = \frac{1}{t}\frac{c_0 - c}{c_0 . c},$$

wenn c_0 die Anfangskonzentration ist. — Die Versuchstemperatur betrug 31,6°, die Zeit wurde in Anschluß an Franzen in Tagen berechnet.

---

[1]) J. pr. (2) 97, 61 (1918).

Digitized by Google

Substanz	Angewandte Menge in g	Zeit (Std.)	Verwandte HCl in ccm	Umsatz in Proc.	k
$C_6H_5CH_2Cl$	0,1266	6	26,6	11,19	7,56
„	0,1266	12	23,9	20,79	7,86
„	0,1266	24	19,3	35,93	8,40
$CH_3 \cdot C_6H_4CH_2Cl$	0,4219	6	25,3	17,29	12,54
„	0,4219	12	22,0	28,68	11,71
„	0,4219	24	17,4	43,13	11,37
$C_2H_5C_6H_4CH_2Cl$	0,4639	6	23,7	21,10	16,04
„	0,4639	12	21,2	32,57	14,48
„	0,4639	24	14,7	49,08	14,13
$C_6H_5C_6H_4CH_2Cl$	0,6080	6	13,5	55,10	73,59
„	0,6080	12	8,7	73,17	74,06
„	0,6080	24	0	—	—

Sowohl die den Umsatz angebenden Zahlen, als auch die Konstanten, die — vermutlich wegen der am Anfang eintretenden Störungen — einen Gang aufweisen, zeigen deutlich, wie sehr die Beweglichkeit des Chlors vom Benzyl- bis zum Phenylbenzylchlorid zunimmt, und es ist insbesondere charakteristisch, wie groß der Sprung vom Äthylbenzyl- zum Phenylbenzylchlorid ist. Mit Franzens Zahlen herrscht eine Übereinstimmung, denn er fand für k bei 30° für Benzylchlorid die Werte 7,28 (6 Std.), 6,88 (12 Std.) und 6,66 (24 Std.) und für p-Methylbenzylchlorid entsprechend: 10,6, 10,5 und 10,2.

Digitized by Google

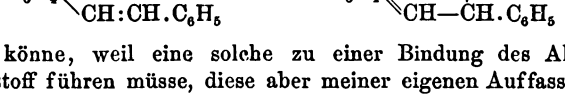
Über die sog. Auxochrome und ihre Wirkungsweise;

von *A. Hantzsch.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Leipzig.]

(Eingelaufen am 11. Februar 1924.)

Unter dem Titel „Über die Wirkungsweise der Auxochrome" hat kürzlich Hugo Kauffmann[1]) aus der ihm anscheinend neuen Tatsache, daß hochmolekulare Phenole, wie o-Oxystilben, gelbe Alkalisalze liefern, endlich einen neuen, nach seiner Ansicht „unmittelbaren Beweis für die Unzulänglichkeit der Umlagerungstheorie" ableiten zu können geglaubt, die ich vor Jahren für viele „Pseudosäuren" wie Violursäure, Di- und Tri-nitromethan nachgewiesen und auch auf Nitrophenole übertragen habe. Kauffmanns Beweis ist überraschend einfach: er hält an seiner alten Auffassung fest, daß das Alkalimetall oder die Gruppe —OK ein Auxochrom sei, und daß die gelbe Farbe des Kaliumsalzes eines farblosen Phenols nicht von einer Umlagerung in die chinoide Form



herrühren könne, weil eine solche zu einer Bindung des Alkalimetalls an Kohlenstoff führen müsse, diese aber meiner eigenen Auffassung widerspräche. Dieser angebliche Beweis von der Widerlegung meiner Umlagerungstheorie ist völlig gegenstandslos; er widerlegt eine Auffassung, die ich niemals ausgesprochen habe. Allerdings habe ich in der Reihe der Nitrophenole wegen der Farbigkeit der von mir entdeckten, den farblosen Nitranisolen isomeren Ester, die nur der chinoiden Formel $O{=}C_6H_4{=}NO.OR$ entsprechen können, auch den farbigen Salzen chinoide Struktur zugeschrieben und sie auch noch auf gewisse Aldehydphenole übertragen; namentlich auf solche, die bereits an sich gelb sind, aber farblose Äther bilden, weil es nur durch die chinoide Formel $O{=}C_6R_4{=}CH(OH)$ erklärlich ist, daß sich durch Methylierung echte farblose Anisole $CH_3O.C_6R_4{-}C{<}^{H}_{O}$ bilden. Allein niemals habe ich derartige Auffassungen auf die längst bekannte Zunahme der Absorption bei der Salzbildung der nicht substituierten oder halogenisierten Phenole übertragen, weil eben hier eine Umlagerung unter Beibehaltung einer Bindung des Alkalimetalls an Sauerstoff unmöglich ist. Die Behauptung H. Kauffmanns, daß ich die Farbvertiefungen, die sich bei der Salzbildung von Phenolen einstellen, auf die gleiche Ursache (d. i. auf chinoide Umlagerung) zurückgeführt habe, ist also nicht nur willkürlich, sondern vollkommen unrichtig. H. Kauffmann hat aber, was

[1]) A. **433**, 237 (1923).

Digitized by Google

mindestens ebenso unbegreiflich ist, dadurch, daß er mir noch jetzt eine solche nie geäußerte Ansicht unterstellt, alle meine zahlreichen optischen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Konstitution und Lichtabsorption vollkommen ignoriert; wonach jede Salzbildung von lichtabsorbierenden Nichtelektrolyten wie von C_6H_5OH und ClOH, oder von Pseudosäuren wie $O_2N.OH$ und R.COOH, einen meßbaren, meist starken optischen Effekt hervorruft, der durch den Übergang in den heteropolaren Zustand der Elektrolyte hervorgerufen wird; was strukturchemisch überhaupt nicht (also auch nicht durch chinoide Formeln), sondern nur durch Komplexformeln mit ionogener Bindung wie $[C_6H_5O]K$, $[ClO]K$, $[NO_3]K$, $[R.CO_2]K$ wiedergegeben werden kann.

So beruht die „Halochromie" des o-Oxystilbens, die nach der Theorie der ionogenen Bindung folgendermaßen zu formulieren ist:

$$C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4.OH \longrightarrow [C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_4.O]K$$

nur auf dem längst bekannten optischen Effekt der Salzbildung bei Phenolen. Die schon mit zunehmender Zahl der Halogenatome im Benzolkern zunehmende Verschiebung der Absorptionskurve im Ultraviolett nach dem Gebiete längerer Wellen greift bei dem viel stärker absorbierenden o-Oxystilben in Folge der stark ungesättigten Seitenkette ins sichtbare Spektralgebiet über und erzeugt so die gelbe Farbe der Salze. So ist gegenüber der Erklärung H. Kauffmanns, daß „im Falle des o-Oxystilbens die Umlagerungstheorie sogar ein Hemmschuh einer Erklärung ist", nur dem Erstaunen darüber Ausdruck zu geben, daß ein Fachgenosse, der gleich mir den Zusammenhang zwischen Konstitution und Lichtabsorption seit Jahren — allerdings stets nur im Sinne seiner Valenzzersplitterungstheorie — behandelt, ohne Rücksicht auf meine zahlreichen Arbeiten über die optischen Effekte bei der Salzbildung von Nicht-Elektrolyten, noch jetzt die durch das Alkalimetall hervorgerufenen Verstärkungen der Absorption durch die „auxochrome Wirkung der Gruppe —OK" erklären will. Abgesehen davon, daß durch dieses Wort eine Erscheinung nur umschrieben, aber nicht erklärt wird, führt H. Kauffmanns Auffassung zu den absonderlichsten Konsequenzen. Dies werde nur an einem einzigen Beispiele gezeigt, und zwar am Nitroform, weil dasselbe gleich dem p-Nitrophenol im festen Zustande farblos ist, aber gelbe Alkalisalze bildet. Danach würde also das Kalium hier wie dort „auxochrom" wirken. Da nun aber Nitroform in wäßriger Lösung optisch identisch ist mit der Lösung seines Kaliumsalzes, würde auch das Wasser in diesem Falle als ein starkes Auxochrom bezeichnet werden müssen — was gelinde ausgedrückt, mindestens eine paradoxe Annahme wäre. Auch hier versagt H. Kauffmanns Auxochromtheorie ebenso wie seine Valenzzersplitterungstheorie gegenüber der von ihm stets abfällig kritisierten Umlagerungstheorie mit ihrer einfachen, auch als richtig erwiesenen chemischen Erklärung: daß das echte farblose Nitroform $HC(NO_2)_3$ als Pseudosäure nicht nur durch Alkalien in die gelben Salze der echten Nitroformsäure $[C(NO_2)_3]K$, sondern schon durch Wasser in die echte Säure $[C(NO_2)_3]H$, oder — im Sinne meiner neueren Auffassung — in deren Hydroxoniumsalz $[C(NO_2)_3]H(OH_2)_n$ umgelagert wird. Außerdem ist aber

Digitized by Google

H. Kauffmanns Ansicht, daß die Alkalimetalle, bzw. die Gruppe —OK auxochrom wirke, auch deshalb unrichtig, weil sie bei der Salzbildung von Sauerstoffsäuren ganz verschiedene, z. T. entgegensetzte optische Effekte hervorbringt. So wird z. B. die Ultraviolett-Absorption infolge der Salzbildung bei der Essigsäure geschwächt, bei der Trichloressigsäure gleich Null, und bei der Salpetersäure (wenigstens in größerer Konzentration) verstärkt. Oder: das Metall bzw. die Gruppe —OK wirkt nur im letzteren Falle „auxochrom", im ersteren Falle dagegen „anti-auxochrom"; was natürlich bedeutet: die Gruppe —OK besitzt überhaupt gar keinen, geschweige denn einen bestimmten „auxochromen" optischen Effekt.

H. Kauffmanns Auffassung von der auxochromen Wirkung der Gruppe —OK ist damit erledigt. Denn tatsächlich ist es gerade umgekehrt: Der optische Effekt der Salzbildung hängt nicht vom Alkalimetall, sondern von der Natur der Säuren ab, und ist nur durch meine Theorie der Säuren erklärlich: Er ist bei echten Säuren gleich Null, und bei Pseudosäuren je nach deren Natur entweder positiv oder negativ.

Hieraus ergibt sich aber noch eine letzte Schlußfolgerung: Nach der Elektronentheorie erfolgt die Umwandlung von Nicht-Elektrolyten in Elektrolyte bekanntlich durch Wanderung eines Elektrons vom Alkalimetall zum Säureradikal; z. B. im Sinne der Formeln R—CO—OH $\longrightarrow$ $[R—CO_2]^{\cdot}K$, nicht aber nach H. Kauffmann durch Valenzzersplitterung. So handelt es sich auch hier um konstitutive Änderungen, die in letzter Instanz auf Umlagerung beruhen. Ob danach die Umlagerungstheorie nach H. Kauffmann „viele ihrer Getreuen verloren hat" oder ob nicht umgekehrt seine Valenzzersplitterungstheorie nunmehr definitiv erledigt ist, kann dem Urteile der an der Diskussion unbeteiligten Sachverständigen überlassen bleiben.

(Geschlossen den 20. März 1924.)

Berichtigung.

Bd. 434, S. 174, Anm. 3: Hinter „Stereoisomeren" schalte ein: *‚der Δ^2-Dihydro-cinnamyliden-essigsäure"*.

Digitized by Google

Register

über

Band 433, 434, 435 und 436.

Sachregister.

Acetale, glucosid. von 1,2-Oxyketonen, Bergmann u. Ludewig **436**, 173.
Acetessigester, Kondens.prod. aus 4 Mol, Feist **433**, 51.
Acetobrommaltose, Fischer u. Kögl **436**, 219.
Aceton, Homologe d. Kondens., Franke u. Köhler **433**, 314.
Acetylbestimmung, Freudenberg **433**, 230.
Acyloine, Scheibler u. Emden **434**, 265.
Alloxan, Reakt. mit Diazoessigester, Biltz u. Kramer **436**, 154.
Alloxantin, Reakt. mit Diazomethan, Biltz u. Paetzold **433**, 64.
Amine aliphat. Oxydation, Goldschmidt u. Voeth **435**, 265.
Aminophenylessigester, Esterkondensat., Wislicenus u. Bubeck **436**, 113.
Ammoniumhydroxyde quart. Zerfall, v. Braun u. Cahn **436**, 262.
Antipyrin, Konstit., Thoms u. Schnupp **434**, 296.
Apophyllensäure, Konst., Kirpal u. Reiter **433**, 112.
Auxochrome, Wirkungsweise, Kauffmann **433**, 237; Hantzsch **436**, 321.
Benzylcyanid, Esterkondensat., Wislicenus, Eichert u. Marquardt **436**, 88.
Brom, Atomgewicht, Hönigschmid u. Zintl **433**, 201.
β-Bromcampher, Lipp u. Lausberg **436**, 274.
Camphen, Anlagg. v. Alkoh., Meerwein u. Gérard **435**, 174.
Campher- u. Camphenilon, Ruzicka **434**, 217.
Campherdichlorid, Meerwein u. Wortmann **435**, 190.
Campherreihe, Racemisierungserscheinungen, Meerwein u. Montfort **435**, 207.
Catechin, neuer Abbau, Freudenberg, Orthner u. Fikentscher **436**, 286.
Cellulose, Hess, Weltzien u. Messmer **435**, 1.
Chinonmethide, Lindemann u. Forth **435**, 219.
Cinnamylidenderiv., Anlagg. von Wasserstoff u. Brom, v. Auwers u. Müller, **434**, 165.
Cocain, Einwirkg. von Grignards Reagens, Fränkel u. Gruber **433**, 241; Synthese des natürl., Willstätter, Wolfes u. Mäder **434**, 111.

Digitized by Google

Corydalin, Konstit., Späth u. Mosettig **433**, 138.
Dekalin, Chlorierg., Borsche u. Lange **434**, 219.
1,2-Diaminopropanol, Philippi u. Seka **433**, 88.
Diazoessigester, Einwirkg. auf Alloxan, Biltz u. Kramer **436**, 154.
Diazomethan, Untersuchungen mit, Biltz u. Paetzold **433**, 64.
1,2-Diketone, Reaktionsprod. mit Aldehyden, Diels **434**, 1.
(Dimethyl-carboxy-phenyl)-β-methylglutaconsäure, Feist **433**, 51.
Dimethyl-cyclopentanon, Faltis u. Wagner **433**, 103.
—-glyoxim, Komplexverbdgen mit Kobalt, Feigl u. Rubinstein **433**, 183.
Di-oxyäthylperoxyd, Spaltg. mit Alkalien, Wieland u. Rau **436**, 259.
Dipyrrylmethenfarbstoffe, Fischer u. Scheyer **434**, 237.
Drehungsvermögen opt. akt. Sbst., Einfluß d. Konstit., Rupe **436**, 184.
Eisentinten, Salze, Zetzsche, Vieli, Lilljeqvist u. Loosli **435**, 233.
Fluorenoxalsäureäthylester, Wislicenus u. Weitemeyer **436**, 1.
Formyl-(naphthyl-1)-acetonitril, Wislicenus, Butterfaß u. Koken **436**, 69.
——— ——— -2- ———, Wislicenus u. Riethmüller **436**, 82.
——— ——— -1-essigester, Wislicenus, Butterfaß u. Koken **436**, 69.
——— ——— -2- ———, Wislicenus u. Riethmüller **436**, 82.
Haftfestigkeit organ. Reste, v. Braun u. Engel **436**, 299.
Hydrazo-dithio-dicarbonamide, Fromm **433**, 1.
Hydrochinon, Äthylen- u. Trimethylenäther, Kohn u. Benczer **433**, 305.
Hydroperoxyd, Wirkungsweise, Wieland u. Lövenskiold **436**, 241.
Hyo-desoxycholsäure, Windaus u. Bohne **433**, 278.
—-glykodesoxycholsäure, Windaus u. Bohne, **433**, 278.
Inden-1-carbonsäure, Wislicenus u. Hentrich **436**, 9; Wislicenus u. Mauthe **436**, 31.
Indenoxalester, Wislicenus u. Hentrich **436**, 9.
Indophenin, Konstit., Schlenk u. Blum **433**, 95.
Isopyranthron-amphi, Scholl u. Tänzer **433**, 163.
Kaffein, Radiumstrahlung auf, Kailan **433**, 272.
Ketosäuren, katalyt. Spaltg. u. Oxydat., Wieland u. Wingler **436**, 229.
Methyl-cyclopropen-1,2-dicarbonsäure, Feist **436**, 125.
Methylierung, Freudenberg **433**, 230.
Morphin, zur Konstit., Wieland u. Koralek **433**, 267.
Naphthyl-1-oxalessigester, Wislicenus, Butterfaß u. Koken **436**, 69.
Nitro-essigsäureester, Steinkopf **434**, 21.
—-fluoren-oxalester, Wislicenus u. Weitemeyer **436**, 1.
—-3-inden, Wislicenus u. Pfeilsticker **436**, 36.
—-methyl-2-naphthalin, Kondensat. mit Oxalester, Wislicenus u. Mundinger **436**, 62.
—-opiansäureester, Abkömml., Wegscheider u. Müller **433**, 33.
—-phenole, kinet. Verhalt. bei d. Reduktion, Klemenc **433**, 351; **435**, 321.
—-toluol-o-, Kondensat. mit Oxalester, Wislicenus u. Thoma **436**, 42.
———-p-, ——— — ———, Wislicenus u. Schultz, **436**, 55.
Oxalester, Ringschlußsynthesen, Wislicenus u. Melms **436**, 101.

Digitized by Google

Oxindol, Esterkondensationen, Wislicenus u. Bubeck **436**, 113.
Oxydationsvorgänge, Mechanism. VI, Wieland **434**, 185; VII. **436**, 229.
1,2-Oxyketone, glucosid. Acetale der, Bergmann u. Ludewig **436**, 173.
Phenyl-äthinylcarbinole, Weltzien, Micheel u. Hess **433**, 247.
Phosphorige Säure, Oxydat., Wieland u. Wingler **434**, 198.
Pseudophenolhalogenide, Lindemann u. Forth **435**, 219.
Purpurogallin, Konstit., Willstätter u. Heiss **433**, 17.
Pyrazolaldehyde, Rojahn u. Fahr **434**, 252.
Pyrrole, substit. Einwirkung von Brom, Fischer u. Scheyer **434**, 237.
Quecksilbermercaptide, Sachs **433**, 154.
Racemisierungsersch. in d. Campherreihe, Meerwein u. Montfort **435**, 207.
Radikale, Haftfestigkeit am Kohlenstoff, Schönberg **436**, 205; Tetraaryl-allyl-, Ziegler **434**, 34.
Redukt. prod. unges. d. Zuckerarten, Bergmann **434**, 79.
Salzlösungen, konz., Herzog u. Bergenthun **433**, 117.
Sauerstoffaktivierg. dch. Kupfer, Wieland, Wingler u. Rau **434**, 185.
Seidenfibroin, Brill **434**, 204.
Semicarbazide, Einwirkg. von Säurechlorid., Fromm, Soffner u. Frey **434**, 285.
Sorbinaldehyd, Zeisel u. Neuwirth **433**, 121.
Sorbinsäuren, Anlagg. von Wasser u. Brom, v. Auwers u. Heyna **434**, 140.
Sulfosäuren u. Sulfone, aromat., Meyer **433**, 327.
Tannin, türk., Karrer, Widmer u. Staub **433**, 288.
Tetra-aryl-allylradikale, Ziegler **434**, 34.
—-chlor- u. -brombrenzcatechin, Einwirkg. von HNO_3 u. NO_2, Zincke **435**, 145.
—-hydroindazole, v. Auwers, Buschmann u. Heidenreich **435**, 277.
Thiosemicarbazide, Abkömmlg. von, Fromm **433**, 1.
Tintensalze, Zetzsche **435**, 233.
Trichloräthylen, Einwirkg. v. $AlCl_3$, Kaufler **433**, 48.
Tropyl-dimethylcarbinol, Fränkel u. Gruber **433**, 241.
Vinyl-crotonaldehyd, Zeisel u. Neuwirth **433**, 121.
m-Xyloldisulfochloride, Pollak u. Lustig **433**, 191.

Digitized by Google

Autorenregister.

v. Auwers, K. u. J. Heyna **434**, 140.
v. Auwers, K., W. Buschmann u. R. Heidenreich **435**, 277.
v. Auwers, K. u. W. Müller **434**, 165.
Benczer, L. siehe Kohn.
Bergenthun, W. siehe Herzog.
Bergmann, M. **434**, 79.
Bergmann, M. u. St. Ludewig **436**, 173.
Biltz, H. u. E. Kramer **436**, 15.
Biltz, H. u H. Paetzold **433**, 64.
Blum, O. siehe Schlenk.
Bohne, A. siehe Windaus.
Borsche, W. u. E. Lange **434**, 219.
v. Braun, J. u. R. S. Cahn **436**, 262.
v. Braun, J. u. H. Engel **436**, 299.
Brill, R. **434**, 205.
Bubeck, H. siehe Wislicenus.
Buschmann, W. siehe v. Auwers.
Butterfaß, G. siehe Wislicenus.
Cahn, R. S. siehe v. Braun.
Diels, O. **434**, 1.
Emden, F. siehe Scheibler.
Engel, H. siehe v. Braun.
Fahr, K. siehe Rojahn.
Faltis, F. u. H. Wagner **433**, 103.
Feigl, F. u. H. Rubinstein **433**, 183.
Feist, F. **433**, 51; **436**, 125.
Fikentscher, H. siehe Freudenberg.
Fischer, H. u. F. Kögl **436**, 219.
Fischer, H. u. H. Scheyer **434**, 237.
Forth, H. siehe Lindemann.
Franke, A. u. Th. Köhler **433**, 314.
Fränkel, S. u. G. Gruber **433**, 241.
Freudenberg, K. **433**, 230.
Freudenberg, K., L. Orthner u. H. Fikentscher **436**, 286.
Frey, M. siehe Fromm.
Fromm, E. **433**, 1.
Fromm, E., M. Soffner u. M. Frey **434**, 285.
Gérard, L. siehe Meerwein.
Goldschmidt, St. u. V. Vocth **435**, 265.
Gruber, G. siehe Fränkel.
Hantzsch, A. **436**, 321.
Heidenreich, R. siehe v. Auwers.
Heiss, H. siehe R. Willstätter.
Hentrich, W. siehe Wislicenus.
Herzog, R. O. u. W. Bergenthun **433**, 117.
Hess, K. siehe Weltzien.
Hess, K., W. Weltzien u. E. Messmer **435**, 1.
Heyna, J. siehe v. Auwers.
Hönigschmid, O. u. E. Zintl **433**, 201.
Kailan, A. **433**, 272.
Karrer, P., R. Widmer u. M. Staub **433**, 288.
Kauffmann, H. **433**, 237.
Kaufler, F. **433**, 48.
Kirpal, A. u. E. Reiter **433**, 112.
Klemenc, A. **433**, 351; **435**, 321.
Kögl, F. siehe Fischer.
Köhler, Th. siehe Franke.
Kohn, M. u. L. Benczer **433**, 305.
Koken, G. siehe Wislicenus.
Koralek, E. siehe Wieland.
Kramer, E. siehe Biltz.
Lange, E. siehe Borsche.
Lausberg, F. siehe Lipp.
Lindemann, H. u. H. Forth **435**, 219.
Lipp, P. u. F. Lausberg **436**, 274.
Ludewig, St. siehe Bergmann.
Lustig, O. siehe Pollak.
Mäder, H. siehe Willstätter.
Meerwein, H. u. L. Gérard **435**, 174.

Digitized by Google

Meerwein, H. u. F. Montfort **435**, 207.
Meerwein, H. u. R. Wortmann **435**, 190.
Melms, F. siehe Wislicenus.
Messmer, E. siehe Hess.
Meyer, H. **433**, 327.
Micheel, F. siehe Weltzien.
Montfort, F. siehe Meerwein.
Mosettig, E. siehe Späth.
Müller, Noe L. siehe Wegscheider.
Müller, W. siehe v. Auwers.
Neuwirth, M. siehe Zeisel.
Orthner, R. siehe Freudenberg.
Paetzold, H. siehe Biltz.
Philippi, E. u. R. Seka **433**, 88.
Pollak, J. u. O. Lustig **433**, 191.
Reiter, E. siehe Kirpal.
Rojahn, C. A. u. K. Fahr **434**, 252.
Rubinstein, H. siehe Feigl.
Rupe, H. **436**, 184.
Ruzicka, L. **434**, 204.
Sachs, G. **433**, 154.
Scheibler, H. u. F. Emden **434**, 265.
Scheyer, H. siehe Fischer.
Schlenk, W. u. O. Blum **433**, 95.
Schnupp, J. siehe Thoms.
Scholl, R. u. C. Tänzer **433**, 163.
Schönberg, A. **436**, 205.
Seka, R. siehe Philippi.
Soffner, M siehe Fromm.
Späth, E. u. E. Mosettig **433**, 138.
Staub, M. siehe Karrer.
Steinkopf, W. **434**, 21.
Tänzer, C. siehe Scholl.
Thoma, E. siehe Wislicenus.
Thoms, H. u. J. Schnupp **434**, 286.
Voeth, V. siehe Goldschmidt.
Wagner, R. siehe Faltis.
Wegscheider, R. u. Noe L. Müller **433**, 33.
Weitemeyer, H. siehe Wislicenus.
Weltzien, W. siehe Hess.
Weltzien, W., F. Micheel u. K. Hess **433**, 247.
Widmer, R. siehe Karrer.
Wieland, H. **434**, 185; **436**, 229.
Wieland, H. u. E. Koralek **433**, 267.
Willstätter, R. u. H. Heiss **433**, 17.
Willstätter, R., O. Wolfes u. H. Mäder **434**, 111.
Windaus, A. u. A. Bohne **433**, 278.
Wislicenus †, W. u. H. Bubeck **436**, 113.
Wislicenus †, W., W. G. Butterfaß u. G. Koken **436**, 69.
Wislicenus †, W. u. H. Hentrich **436**, 9.
Wislicenus †, W. u. F. Melms **436**, 101.
Wislicenus †, W. u. E. Thoma **436**, 42.
Wislicenus †, W. u. H. Weitemeyer **436**, 1.
Wolfes, O. siehe Willstätter.
Wortmann, R. siehe Meerwein.
Zeisel, S. u. M. Neuwirth **433**, 121.
Zetzsche, F. **434**, 233.
Ziegler, K. **434**, 34.
Zincke, Th. **435**, 145.
Zintl, E. siehe Hönigschmid.

Digitized by Google